

На правах рукописи



ИКОННИКОВ ДЕНИС АНДРЕЕВИЧ

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

Специальность 01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2018

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
НАУЧНАЯ НОВИЗНА И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ	9
ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ.....	10
Апробация работы	11
Структура и объем работы.....	12
Глава 1. Редкоземельные элементы (обзор литературы).....	13
1.1 История и общие свойства	13
1.2 Применения РЗЭ	15
1.3 РЗЭ в оптике.....	16
1.4 Применения РЗЭ в лазерах	23
1.5 Теория Джадда-Офельта	27
1.6 Апконверсия.....	39
Глава 2. Анализ спектральных свойств кристалла δ-$\text{Bi}_3\text{O}_6 : \text{Nd}^{3+}$	43
2.1 Актуальность исследования	43
2.2 Выращивание кристалла δ-Bi_3O_6.....	43
2.3 Анализ спектра поглощения δ-$\text{Bi}_3\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}$	46
2.4 Расчет параметров Джадда-Офельта	50
2.5 Выводы Главы 2.	57
Глава 3. Анализ спектральных свойств кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$	58
3.1 Актуальность исследования	58
3.2. Обработка спектра поглощения	59
3.3 Расчет параметров Джадда-Офельта	62
3.4 Обработка спектра люминесценции	65
3.5 Теоретический расчет интегральных интенсивностей.....	69
3.6 Выводы Главы 3	77
Глава 4. Апконверсионные свойства кристаллов CsScF_4 активированных эрбием и иттербием.....	78
4.1 Актуальность исследования	78
4.2 Экспериментальные измерения.....	81

4.3 Результаты XRD	82
4.4 Зависимость спектров апконверсионной люминесценции от длины волны накачки	84
4.5 Зависимость спектров апконверсионной люминесценции от мощности накачки.....	88
4.6 Выводы Главы 4	97
Глава 5. Апконверсионные свойства кристаллов NaCaLa(MoO₄)₃, активированных эрбием и иттербием	98
5.1 Актуальность исследования	98
5.2 Экспериментальные методы	100
5.3 Результаты и их обсуждение.....	102
5.4 Выводы Главы 5	113
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	115
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	118

ВВЕДЕНИЕ

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

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

эффективность апконверсии, а также биологическая совместимость, которая важна для применений в Life Science, и др.

Данная работа посвящена исследованию спектрально-оптических свойств четырех различных кристаллов, содержащих редкоземельные ионы, а именно: монокристаллических дельта-трибората висмута ($\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$), активированного неодимом, самоактивированного кристалла гольмий-алюминиевого хантита ($\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$), цезий-скандиевого фторида (CsScF_4), активированного эрбием и иттербием, выращенных в ИФ СО РАН, а также поликристаллического тройного молибдата $\text{NaRLn}(\text{MoO}_4)_3$, активированного эрбием и иттербием, выращенного в Корее.

Объёмные образцы монокристаллического дельта-трибората висмута были впервые получены в Институте Физики СО РАН. Известный ранее моноклинный кристалл трибората висмута (BiB_3O_6 или $\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$) имеет выдающиеся нелинейно-оптические свойства и активно исследуется в настоящее время как материал для преобразователей лазерного излучения. С другой стороны, новые лазерные кристаллы с ионами неодима продолжают привлекать внимание исследователей. В связи с этим рядом исследовательских групп были предприняты попытки активировать моноклинный триборат висмута ионами неодима с целью получения самоудваивающей активно-нелинейной среды. Но эти попытки не увенчались успехом, поскольку коэффициент вхождения неодима в моноклинный BiVO оказался крайне малым. Для дельта-фазы же вхождение неодима, как было впервые показано в ИФ СО РАН, было значительно лучше. Представляет интерес исследование спектральных свойств РЗИ, в частности, неодима, в данной матрице, отличающейся специфическим окружением ионов неодима, и оценка лазерных свойств этого иона.

В настоящей работе изучается также стехиометрический (самоактивированный) кристалл гольмий-алюминиевого хантита $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, полученный в ИФ СО РАН в рамках программы изучения хантитов разного химического состава. Бораты с общей формулой $\text{RE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{La-Lu}$)

представляют интерес для исследования люминесценции, поскольку для некоторых из них показано, что они обладают сравнительно низким тушением люминесценции при увеличении концентрации некоторых редкоземельных элементов. Кроме того, ион гольмия является одним из известных лазерных ионов. Его свойства в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при различной концентрации примесного иона уже изучались в работах других авторов. Был проведен анализ зависимости люминесцентных свойств от концентрации примесного иона [4]. В этой работе в видимой области спектра наблюдалась и анализировалась только одна люминесцентная полоса для всех концентраций гольмия, лежащая в красной области и соответствующая переходу $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$. Отмечено слабое концентрационное тушение люминесценции, а также влияние взаимодействия близкорасположенных ионов гольмия даже при низкой температуре при высокой концентрации гольмия на распределение интенсивности люминесценции внутри указанной полосы. Кроме того, кристаллы, активированные гольмием, рассматривались в качестве наиболее перспективных среди данного класса для использования в квантовых вычислениях [9-11], поскольку изотоп Ho^{165} обладает максимальным ядерным спином ($7/2$) среди редкоземельных элементов, а ион гольмия в основном состоянии имеет максимальный полный угловой момент (8). В связи с этим в работе [3] был проведен анализ сверхтонкой структуры подуровней 12-и состояний иона гольмия в матрице $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при концентрации 1%, начиная от основного состояния $^5\text{I}_8$ и заканчивая возбужденным состоянием $^5\text{G}_6 + ^5\text{F}_1$ ($\sim 22000 \text{ cm}^{-1}$), в широком диапазоне температур от 9 до 300 К. Однако спектральные свойства стехиометрического кристалла гольмий-алюминиевого хантита в настоящее время изучены недостаточно, в частности, отсутствует анализ Джадда-Офельта для кристаллов со структурой хантита с любой концентрацией гольмия.

Кристаллические матрицы для апконверсионных ионов на основе оксидов, как правило, отличаются хорошим качеством кристаллической структуры, однако вероятности безызлучательных переходов в оксидах обычно

высоки, что приводит к высоким безызлучательным потерям мощности накачки. Фторидные матрицы обладают неплохой температурной, оптической и химической стабильностью. Для них характерны меньшие безызлучательные потери по сравнению с оксидами, что имеет своим следствием более низкий порог лазерной генерации в некоторых активных элементах на основе фторидов. Среди фторидов, гексагональный β -NaYF₄(NYF) считается наиболее эффективной матрицей для апконверсионных ионов Er и Yb [12-14]. Недавно был проведен ряд исследований по получению апконверсионной люминесценции в скандийсодержащих фторидах. Несмотря на относительно малый ионный радиус скандия по отношению к иттрию (также как и к эрбию, иттербию и другим редкоземельным ионам), было показано на примере европия, что ионы редких земель занимают позиции скандия, что потенциально может увеличивать силу кристаллического поля на РЗИ в позициях скандия. Представляет интерес изучить свойства кристаллической структуры апковерсионной фторидной матрицы, подобной Na_xScF_{3+x}, но с использованием ионов с большим радиусом вместо Na, а именно CsScF₄, что может повлечь за собой изменение кристаллического поля на редкоземельных ионах.

Наконец, последний кристалл из исследуемых в этой работе, тройной молибдат вида NaRLn(MoO₄)₃. Кристаллическая структура многокатионных молибдатов может проявлять ряд структурных особенностей, таких как полиморфизм, несоразмерная модуляция, обусловленные структурой вакансии, неупорядоченность распределения разнозаряженных ионов с близкими радиусами по эквивалентным позициям, а также возможность управления локальным окружением редкоземельных ионов путем изменения состава и концентрации дополнительных ионов. Последнее важно для оптических свойств редкоземельных ионов, таких как распределение сечений поглощения и интенсивностей люминесценции между различными полосами, а также формы самих этих полос, из-за сильного влияния кристаллического поля на вероятности $f - f$ переходов. Кроме того, различные матрицы могут в большей или меньшей степени способствовать диполь-дипольной передаче энергии

между ионами, что, в частности, влияет как на концентрационное тушение люминесценции, так и на протекание процессов переноса возбуждения. Несмотря на обычно более высокие вероятности безызлучательной релаксации по сравнению с фторидами, за последние годы апконверсионные частицы на основе оксидов, активированных редкими землями стали привлекать интерес из-за стабильности люминесцентных свойств и потенциальных применений в фотонных продуктах, таких как лазеры, трехмерные дисплеи, светоизлучающие устройства, солнечные батареи и биологически совместимые вещества для люминесцентной визуализации. В частности, ранее были опубликованы работы, в которых изучались бинарные молибдаты со структурой шеелита, в том числе изучались эффекты структурной модуляции, перспективные спектроскопические характеристики и отличные апконверсионные фотolumинесцентные свойства. В целом, бинарные молибдаты активно выращиваются и исследуются, и для их получения были разработаны несколько процессов в зависимости от специфики подготовки, в то время как апконверсия РЗИ в тройных молибдатах вида $\text{NaRLn}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ и Ba^{2+} , а Ln - редкоземельные элементы) до сих пор не рассматривались.

В связи с этим, целью данной работы является:

- Анализ и выявление особенностей спектров поглощения, люминесценции и апконверсионных свойств редкоземельных ионов в четырех различных кристаллах, а именно: монокристаллического дельта-трибората висмута ($\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$), активированного неодимом, самоактивированного гольмий-алюминиевого хантита ($\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$), цезий-скандиевого фторида (CsScF_4), активированного эрбием и иттербием, поликристаллического тройного молибдата $\text{NaRLn}(\text{MoO}_4)_3$, активированного эрбием и иттербием.

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

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

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

НАУЧНАЯ НОВИЗНА И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

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

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

Впервые была исследована апконверсионная люминесценция РЗ ионов в кристаллической структуре фторидной матрицы CsScF_4 активированной либо само-апконверсионными ионами Er, либо парой апконверсионных ионов Er/Yb. Измерены зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции от длины волны и мощности накачки, объяснены различия этих зависимостей для $\text{CsScF}_4:\text{Er}$ и $\text{CsScF}_4:(\text{Er},\text{Yb})$. Проведенное численное моделирование подтверждает наличие вклада кросс-релаксации в зависимость апконверсионной люминесценции от мощности накачки.

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

(NCLM: $x\text{Er}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}$). Объяснены возможные каналы заселения люминесцентных состояний.

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

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

- Значения параметров Джадда-Офельта и радиационное время жизни возбуждённого уровня $^4F_{3/2}$ для иона неодима в структуре орторомбического трибората висмута $\delta\text{-Bi}_3\text{O}_6\text{:Nd}$, рассчитанные на основе анализа спектра поглощения. Параметр спектроскопического качества иона Nd^{3+} в кристалле $\delta\text{-Bi}_3\text{O}_6\text{:Nd}$ благоприятен для лазерной генерации на $^4F_{3/2}$ - $^4I_{13/2}$ (1.3 мкм) переходе.
- Значения параметров Джадда-Офельта для иона голмия Ho^{3+} в стехиометрическом кристалле $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, рассчитанные на основе анализа спектра поглощения. Распределение интенсивностей полос люминесценции, наблюдавшихся при возбуждении $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ излучением на длине волны 457.9 нм хорошо согласуется с экспериментом при введении феноменологических параметров, учитывающих безызлучательную релаксацию между возбуждёнными состояниями.
- Результаты исследования зависимости интенсивности апконверсии от мощности накачки в кристаллах CSF: Er и CSF: Er, Yb. Показано, что апконверсия в CSF: Er представляет собой процесс с тремя этапами возбуждения для всех трех исследованных люминесцентных полос, в то время как апконверсия в CSF: Er, Yb при выбранных нами концентрациях представляет собой двухступенчатый процесс. Наблюдаемые особенности указанной зависимости объясняются наличием кросс-релаксации в самоапконверсионном образце и её отсутствием в биактивированном образце.

Вклад кросс-релаксации также объясняет различное соотношение между интенсивностью желто-зеленой и красной люминесценции в CSF: Er и CSF: Er, Yb.

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

Апробация работы

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

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 работах:

1. D. A. Ikonnikov, A. V. Malakhovskii, A. L. Sukhachev, A. I. Zaitsev, A. S. Aleksandrovsky, A. S. Jubera. Spectroscopic properties of Nd^{3+} in orthorhombic δ - BiB_3O_6 crystal // Opt. Mat. – 2012. – V. 34. – P. 1839-1842.
2. D. A. Ikonnikov, A. V. Malakhovskii, A. L. Sukhachev, V. L. Temerov, A. S. Krylov, A. F. Bovina, A. S. Aleksandrovsky. Spectroscopic properties of $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal // Opt. Mat. – 2014. – V. 37. – P. 257-261.
3. D. A. Ikonnikov, V. N. Voronov, M. S. Molokeev, A. S. Aleksandrovsky. Upconversion luminescence of CsScF_4 crystals doped with erbium and ytterbium // Opt. Mat. – 2016. – V. 60. – P. 584-589.
4. C. S. Lim, A. S. Aleksandrovsky, M. S. Molokeev, A. S. Oreshonkov, D. A. Ikonnikov, V. V. Atuchin. Triple molybdate sheelite-type upconversion phosphor

NaCaLa(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺: structural and spectroscopic properties // Dalton Transactions – 2016. – V. 45. – № 39. – P. 15541-15551.

Структура и объем работы

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

Глава 1. Редкоземельные элементы (обзор литературы)

1.1 История и общие свойства

Редкоземельные элементы (в минералогии — TR, от лат. *terra rare*), химические элементы побочной подгруппы III группы периодической системы Менделеева: скандий Sc (атомный номер $Z = 21$), иттрий Y ($Z = 39$), лантан La ($Z = 57$) и лантаноиды (14 элементов, Z от 58 до 71: церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютей). Sc, однако, не всегда относят к редкоземельным элементам. В свободном виде все вышеперечисленные элементы находятся в металлическом состоянии. Важная особенность редкоземельных элементов — их совместное нахождение в природе. Например, минерал монацит — один из основных источников этих элементов — содержит фосфаты Y, La и др. Редкоземельные элементы подразделяются на иттриевую (Y, La, Gd-Lu) и цериевую (Ce-Eu) подгруппы. Элементы Ce-Eu называют легкими, а Gd-Lu — тяжелыми лантаноидами.

Редкие земли впервые были случайно обнаружены лейтенантом шведской армии С.А. Аррениусом. В 1787 году Аррениус наткнулся на необычный чёрный минерал в карьере в Иттербю, небольшом городке примерно в 20 км от Стокгольма, Швеция. В 1794 Юхан Гадолин, финский химик из университета Або, сумел выделить ранее неизвестный оксид (такие оксиды в начале 19 в. и ранее назывались «землями»), который назвал по месту находки «иттриевой» землей. Позже, немецкий химик Мартин Клапрот разделил эти образцы на две «земли», для одной из которых он оставил имя иттриевой, а другую назвал цериевой (в честь открытой в 1801 году малой планеты Церера, которая, в свою очередь, была названа по имени древнеримской богини Цереры). Немного спустя, шведский учёный К. Мосандер сумел выделить из того же образца еще несколько «земель». Все они оказались оксидами новых элементов, получивших название редкоземельных. Совместно к 1907 году

химики обнаружили и идентифицировали всего 16 таких элементов. На основе изучения рентгеновских свойств, всем элементам были присвоены атомные номера 21(скандий), 39 (иттрий) и от 57 (лантан) до 71 (лютеций), кроме 61. Среди многих новых лабораторных методов, которые были применены для выделения и идентификации различных элементов, спектроскопия оптического излучения и поглощения имела ключевое значение для установления элементарной чистоты и для различия одного редкоземельного металла от другого[15].

Редкоземельные элементы интересны для промышленного применения из-за их спектроскопических свойств. Интраконфигурационные 4f-переходы хорошо защищены от молекул окружающей среды лиганда за счет внешних оболочек. Электронные конфигурации РЗЭ представлены в таблице 1.1. У Sc, Y и La в образовании химической связи участвуют d- и s-электроны, у других РЗЭ могут участвовать также f-электроны, однако близкие химические свойства РЗЭ определяются главным образом внешними d- и s-электронами. Поэтому эти элементы объединены в одну группу. Вакантная, заполненная наполовину и заполненная полностью f-оболочки обладают повышенной устойчивостью. Поэтому Sc, Y, La, Gd и Lu образуют только ионы M^{3+} , для Ce и Tb устойчиво также состояние M^{4+} , а для Eu и Yb - также M^{2+} .

Таблица 1.1 - Электронные конфигурации редкоземельных элементов.

Элемент	Электронная конфигурация	Электронная конфигурация RE^{3+}
Sc	[Ar]4s ² 3d ¹	[Ar]
Y	[Kr]4s ² 4d ¹	[Kr]
La	[Xe]6s ² 5d ¹	[Xe]
Ce	[Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹	[Xe] 4f ¹
Pr	[Xe]6s ² 4f ³	[Xe] 4f ²
Nd	[Xe]6s ² 4f ⁴	[Xe] 4f ³
Pm	[Xe]6s ² 4f ⁵	[Xe] 4f ⁴

Sm	[Xe]6s ² 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
Eu	[Xe]6s ² 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶
Gd	[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷
Tb	[Xe]6s ² 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
Dy	[Xe]6s ² 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹
Ho	[Xe]6s ² 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹⁰
Er	[Xe]6s ² 4f ¹²	[Xe] 4f ¹¹
Tm	[Xe]6s ² 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²
Yb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³
Lu	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe] 4f ¹⁴

1.2 Применения РЗЭ

Применение редкоземельных элементов:

- энергетика - добавки в топливо, ветровая энергетика, катализаторы нефти – лантан(La), церий(Ce), неодим(Nd), диспрозий(Dy), эрбий(Er);
- космическая промышленность – конструкционные материалы – иттрий(Y), церий(Ce), празеодим(Pr), лантан(La), неодим(Nd);
- лазеры и оптоэлектроника – церий(Ce), гадолиний(Gd), эрбий(Er), неодим(Nd), диспрозий(Dy), голмий(Ho), тулий(Tm), лютей(Lu), иттрий(Y);
- автопром – автокатализаторы, аккумуляторы, двигатели гибридных автомобилей – лантан(La), церий(Ce), неодим(Nd), диспрозий(Dy), эрбий (Er);
- электроника – микрочипы, дисплеи – лантан(La), церий(Ce), празеодим(Pr), неодим(Nd), самарий(Sm), европий(Eu), гадолиний(Gd), тербий(Tb), голмий(Ho), иттрий(Y);
- оборонные отрасли промышленности – радары, системы наведения, навигационные системы, реактивные двигатели, облицовка кумулятивных зарядов, электроприводы управления оперением ракет – практически все РЗЭ и их соединения.

Регулярно появляются новые сферы применения РЗЭ. Существенно возросло использование РЗЭ для производства оптоволокна и устройств памяти. Одно из самых перспективных направлений использования РЗЭ - в расширяющемся производстве электроавтомобилей. А также — использование редких земель в производстве солнечных батарей.

Редкоземельные элементы используются в лазерно охлаждаемых осцилляторах в оптических атомных часах ультра-высокой точности. Любые часы основаны на осцилляторе, циклы которого отмечают ход времени. В механических часах, осциллятор представляет собой пружину; в кварцевых часах - вибрирующий пьезоэлектрический кристалл. В атомных часах, осциллятором является сам атом, чей внешний электрон заставили устойчиво колебаться между двумя внутренними энергетическими уровнями.

Новое поколение оптических атомных часов использует оптические переходы для достижения частоты "тиков" в диапазоне ТГц, а не ГГц микроволнового диапазона классических цезиевых микроволновых часов. Yb^+ -часы, например, имеют тактовую частоту примерно в 75000 раз выше, чем у Cs микроволновых часов [16].

Оксиды редкоземельных металлов также ценятся в качестве промышленных полировальных составов для высокопроизводительной пассивной оптики. Лучшим примером является оксид церия (CeO_2), который смешивают с водой в полирующую суспензию, которая используется для полировки линз, фазовых пластин и зеркал с непревзойденной скоростью и точностью.

1.3 РЗЭ в оптике

В оптической промышленности редкие земли быстро приобретают все большее значение. Лантан используется во многих стеклах с высоким показателем преломления; такие стекла в сочетании с другими материалами из стекла, обладают более высокой дисперсией и используются во многих

ахроматах и формирующих изображение линзах для повышения эффективности и улучшения качества изображения. Затронуты и многие другие оптические компоненты и электрооптические устройства, такие, как очки ночного видения и датчики изображения, которые основаны на редкоземельных элементах, включая лантан, гадолиний и иттрий.

Редкоземельные материалы используются в освещении и оптических приложениях, таких как светоизлучающие диоды (LED), лазеры и электронные видеодисплеи, давая возможность регулировки цвета и интенсивности света, миниатюризации микроэлектронных деталей, а также обеспечивают высокую энергетическую эффективность [17]. Полезные характеристики РЗЭ включают их уникальную электронную конфигурацию, способность хранить и выделять кислород каталитически, высокую магнитную анизотропию, большой магнитный момент, оптические свойства флуоресценции и высокий показатель преломления, высокую проводимость и эффективное накопление водорода [18]. Современные достижения в технологиях освещения помещений и производства электронных цветных дисплеев вызвали спрос на редкоземельные элементы. Тонкое покрытие из люминофора на основе редкоземельных элементов может быть основным источником света, или оно может служить в качестве фильтра или добавкой цвета для основного источника. Примеры использования РЗЭ включают: церий и неодим, которые используются в качестве добавок для стеклянных экранов в жидкокристаллических дисплеях (LCD); лантан, который используют в качестве добавки в оптических линзах в цифровых и видеокамерах; а также тербий, европий, и иттрий, которые используются для люминофоров в электронно-лучевых трубках и плазменных дисплеях. Кроме того, люминофоры на европии и тербии также используются в подсветке ЖК-экранов, а европий, тербий и диспрозий используются во флуоресцентном освещении. Другие приложения РЗЭ включают оптические усилители и медицинские лазеры.

Люминофоры, как правило, состоят из диэлектрической матрицы и активатора. Редкоземельные ионы являются наиболее часто используемым

активатором люминофора. Люминофоры, легированные редкоземельными материалами, такими как Ce^{3+} / Eu^{2+} излучают свет с большими длинами волн, а затем, смешиваясь с остатками диодного света, дают желаемый свет белого цвета.

Люминофоры обеспечивают высокий индекс цветопередачи (CRI) и хорошую воспроизводимость цвета. Они используются как в обычном освещении, так и в качестве подсветки в ЖК-экранах мобильных телефонов и в плоских дисплеях (FPDs) [19]. Различные подходы, которые могут быть использованы для создания белого света с помощью светодиодов, включают в себя: изготовление составных красно-зелено-синих (RGB) светодиодов, в которых выходное излучение представляет собой суперпозицию излучений от красных, зеленых, и синих светодиодов (для целей лаконичности такой подход называется смешиванием); использование ультрафиолетовых светодиодов для возбуждения RGB люминофоров; использование синего светодиода для возбуждения желтого люминофора, внедрённого в эпоксидную матрицу; в последнем случае смешивание синего и желтого света позволяет получить излучение, выглядящее на бесцветных объектах как белое.

Например, для достижения "холодного" белого света зачастую использую Ce^{3+} -допированный гранат или силикаты с Eu^{2+} в качестве желтого или синего люминофора. Для «теплого» белого, Eu^{2+} -содержащие нитриды или сульфиды обеспечивают необходимый красный люминофор. Еще одним люминофором, который обычно используется в плазменных телевизорах, является сочетание ионов Eu^{2+} с материалом инертной матрицы $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ("ВАМ").

Многие исследования были проведены с целью улучшения качества света светодиодных люминофоров. Светодиоды с двумя люминофорами производят белый свет путем смешивания излучения от красного и зеленого люминофоров с излучением от синих светодиодов [20]. Люминофоры частично поглощают синее излучение светодиода и переизлучают поглощённую мощность в красном и зеленом диапазонах. Мюллер и Мюллер-Макс [21] исследовали светодиоды с тремя люминофорами, которые сочетают в себе красный, зеленый

и синий люминофоры и УФ-светодиоды. Такие светодиоды позволяют получить белый свет с широким диапазоном цветовых температур. Мюллер-Мах и др. [22] показали, что светодиоды с двумя люминофорами, в которых используются Sr_2SiN_8 : Eu^{2+} (нитридосиликат, красный) и $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (оксонитридосиликат, зеленый) производят широкий спектр цветовых температур и имеют хороший индекс цветопередачи. Ухеда и др. [23] обнаружили, что красный люминофор на основе $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ производит высокоэффективный красный свет, поглощая свет от синего или фиолетового светодиодов. Зэнг и др. [24] показали, что $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}^{2+}$ люминофор излучает интенсивный синий свет с пиковой длиной волны 440 нм, более чем на 220% более интенсивный по сравнению с обычными $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ люминофорами. Пэн и др. [25] получили сдвиги полосы излучения Ce в YAG люминофоре ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) активированном Ce^{3+} в красную и синюю область спектра, позволяющие получить совпадение с переменной длиной волны излучения синих светодиодов.

РЗЭ используются в люминофорах в оптических и тепловых измерениях, чтобы обеспечить большую чувствительность. Мохапатра и др. [26] изучали керамику на основе титанато-лития, легированную тремя ионами РЗЭ (Eu^{3+} , Dy^{3+} и Tb^{3+}) и обнаружили, что она является хорошим материалом для люминофора. Они оптимизировали содержание ионов РЗЭ для излучения белого света. Образец титаната, легированного Eu, в частности, показал лучшую чистоту цвета по сравнению с коммерческими люминофорами. Май и др. [27] управляли фазой, формой и размером нанокристаллов путем синтеза высокого качества кубических (α -фаза) и гексагональных (β -фаза) NaREF_4 (РЗЭ: от Pr до Lu, Y) нанокристаллов (нанополиэдр, наностержней, нанопластин и наносфер) и NaYF_4 : Yb , - Er / Tm нанокристаллов (нанополиэдр и нанопластин) посредством совместного термолиза $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO})$ и $\text{RE}(\text{CF}_3 - \text{COO})_3$. Термографические люминофоры (например, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$) используются для дистанционного измерения температуры как для статических, так и для движущихся поверхностей. Эллисон и др. [28] изучали

зависящие от температуры характеристики флуоресценции для нескольких керамических люминофоров легированных РЗЭ, которые используются в бесконтактной термометрии.

Флюоресцентные лампы с холодным катодом (CCFL) наиболее эффективно используются для подсветки в ЖК дисплеях из-за их высокой яркости и отчетливых цветов. CCFL обычно включает в себя полый стеклянный цилиндр, покрытый изнутри РЗЭ, такими как иттрий, лантан, церий, европий, гадолиний или тербий [29]. РЗЭ люминофоры необходимы во флуоресцентных лампах для настройки желаемой яркости и цвета.

Для устройств отображения информации с высокой разрешающей способностью, таких как телевизоры с высокой четкостью, проекторы со световыми затворами, усилители изображения и дисплеи работающие на низком напряжении, требуется тонкие флуоресцентные экраны с мелкими зернами люминофора. Rao [30] описал получение, характеристики и люминесценцию люминофоров на основе иттрия, таких как оксид иттрия активированный европием(красный) и алюминат иттрия активированный тербием (зеленый). Он показал, что синтез иттрия, алюминия и некоторых гелей гидроксидов РЗЭ пригодны для приготовления люминофоров на основе иттрия. Сан и др. [31] обнаружили, что быстрая оптимизация трехцветных люминофоров на оксидах тугоплавких металлов активированных РЗЭ (Gd (La, Sr) AlO_x) эффективна для применяемых в дисплеях люминофоров с использованием оксидов в качестве материала хоста из-за легкости их синтеза и стабильности.

Новые оксидные стекла и стеклокерамические материалы допированные РЗЭ для оптических усилителей были разработаны для технологии мультиплексирования с разделением по длинам волн (WDM) для телекоммуникаций [32]. В результате быстрого роста передачи информации и необходимости гибких сетей, существует спрос на оптические усилители с широким и плоским спектром для использования в WDM сетях. С изобретением волоконного усилителя допированного эрбием, стали

разрабатываться различные виды устройств усилителей с РЗЭ, такими как Tm^{3+} и Pr^{3+} , с целью расширить телекоммуникационную пропускную способность в WDM сетях. Были разработаны волоконные усилители на Tm^{3+} - и Pr^{3+} -легированных фторидах для применений в различных диапазонах.

Рамановские волоконные усилители на диокside кремния становятся практическими для использования в WDM системах, требующих небольшое увеличение (10 дБ) в широком диапазоне длин волн. Диапазоном усиления и полосой пропускания можно управлять с помощью длины волны и конфигурации накачки [33]. Однако, требуется очень высокая мощность накачки по сравнению с РЗЭ-легированными волоконными усилителями. Большинство эрбьевых волоконных усилителей, используемых в настоящее время, сделаны из стеклянных волокон на основе диоксида кремния, в которых допированные ионы Er^{3+} демонстрируют узкую полосу излучения на 1.55 мкм, что приводит к узкому спектру усиления [34].

Sb_2O_3 -силикатные стекла дают особое окружение для ионов РЗЭ и позволяют получить широкий спектр излучения ионов Er^{3+} на 1.5 мкм с большим сечением. Предполагается, что в этих стеклах имеется наноразмерное разделение фаз, и ионы Er селективно конденсируются в Sb_2O_3 -насыщенной фазе [35].

После открытия одновременного туннелирования электронного и ядерного моментов в $LiYF_4$, допированном ионами Но [9], несколько соединений, допированных редкими землями, были предложены в качестве сред для квантовой манипуляции [10,11], что в свою очередь привлекло внимание ученых к исследованию сверхтонкой структуры различных рз-содержащих матриц. При благоприятных условиях парамагнитный резонанс может дать информацию о сверхтонком расщеплении основных электронных уровней, а оптические методы позволяют анализировать также сверхтонкую структуру возбужденных состояний, как для нейтральных конфигураций, так и для ионов в твердых телах. Некоторые изотопы редкоземельных элементов, такие как ^{141}Pr , ^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{159}Tb , ^{165}Ho и ^{169}Tm в кристаллах, являются

хорошими кандидатами для спектроскопического исследования сверхтонкой структуры ионов, внедренных в твердую матрицу, так как они обладают высоким ядерным магнитным моментом. Более того, ожидается, что линии оптического поглощения и эмиссии будут очень узкими при низких температурах, так как они порождаются электронными переходами в хорошо экранированной 4f-оболочке: по сути, сверхтонкое взаимодействие зависит как от ядерного спина I , так и от полного электронного момента J , что выражается в виде: $H_{hf} = A_J J \cdot I$. Среди ионов вышеупомянутых РЗЭ ^{165}Ho предлагает лучшие предпосылки для успешного анализа сверхтонкой структуры, так как он обладает самым высоким ядерным спином ($I = 7/2$) среди редкоземельных элементов. В большинстве случаев сверхтонкая структура энергетических спектров может быть хорошо понята, при рассматрении H_{hf} в виде возмущения, действующего на вырожденные электронные состояния. Низкосимметричные кристаллические поля, например, в моноклинных или орторомбических кристаллах могут полностью снять множественное вырождение. Для невырожденных состояний сверхтонкое расщепление в первом приближении запрещено симметрией обращения времени и, следовательно, не наблюдается. В качестве хоста для исследования сверхтонкой структуры Ho^{3+} может быть использован кристаллический тетраборат иттрия-алюминия [3] $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) так как:

- Узел Y^{3+} является единственным, который может быть занят RE^{3+} в YAB.
- Замещение ионом Ho^{3+} гомовалентного иона Y^{3+} не требует какой-либо компенсации заряда; поэтому ожидается, что появится только один гольмийевый центр. Это делает более прямолинейной и однозначной интерпретацию сложных спектров. С другой стороны, одновременное присутствие различных центров Ho, как правило, вносит дополнительный дальний беспорядок. Это приведет к неоднородному уширению линии, то есть к пагубному фактору разрешения ультратонкой структуры. Кроме того, в YAB большое расстояние между Y^{3+} и, следовательно, Ho^{3+} узлами, из-за

интерпозиции боратной группы, предотвращает взаимодействие между различными ионами Но, по крайней мере, при не слишком высоких концентрациях RE.

- YAB: RE³⁺ - это семейство перспективных нелинейных материалов в области интегрированных оптических приложений. Радиационные переходы RE могут использоваться для создания твердотельных лазеров, а большие нелинейные оптические коэффициенты, связанные с широким окном прозрачности, могут позволить удвоение частоты лазера.

1.4 Применения РЗЭ в лазерах

С момента демонстрации лазера Теодором Мейманом в 1960 году, ионы металлов стали использовать в качестве активных центров усиления в твердотельных лазерах. После изобретения лазера гонка по улучшению Меймановского варианта, в котором генерация происходила с использованием ионов хрома (Cr³⁺), внедренных в матрицу сапфира (Al₂O₃), привела к агрессивному поиску альтернативных подложек и центров усиления. Наиболее распространены твердотельные активные среды в виде легированных ионами редкоземельных металлов кристаллов, стекол и керамики. Широкое распространение получили среды с трехвалентными положительными ионами. Двухвалентные ионы также используются, но только в экзотических лазерах, как правило, с глубоким охлаждением. Одной из самых эффективных и дальние всего используемых комбинаций матрицы и иона-активатора является Nd:YAG - лазер, работающий на длине волны 1064 нм.

В Nd:YAG лазере активные ионы Nd³⁺ замещают ионы иттрия при низких концентрациях в кристаллической матрице YAG.

Как правило, Штарковские сдвиги (сдвиги уровней энергии за счет электрического поля внутри кристалла) изменяют длину волны излучения ионов, внедренных в кристалл. Для трехкратно ионизированных редкоземельных ионов излучение обусловлено переходами электронов в

частично заполненной 4f внутренней оболочке атома, которая защищена от кристаллической матрицы наружной заполненной 6s электронной оболочкой. Таким образом, Штарковские сдвиги для редкоземельных ионов минимальны.

Nd:YAG является примером идеальной лазерной системы с четырьмя уровнями. В Nd:YAG генерация происходит на переходе 1064 нм из $^4I_{11/2}$ в $^4F_{3/2}$ уровень энергии. Из основного состояния $^4I_{9/2}$, ионы Nd³⁺ в кристалле YAG оптически накачиваются в широкое многообразие верхних уровней "полосы накачки". Затем, ионы подвергаются быстрой, безызлучательной релаксации в состояние $^4F_{3/2}$, а вынужденное излучение вызывает переход из $^4F_{3/2}$ в $^4I_{11/2}$. Полученное в результате световое излучение становится оптическим выходом лазера. Цикл заканчивается другой быстрой безызлучательной релаксацией из $^4I_{11/2}$ обратно в основное состояние (рисунок 1.1.).

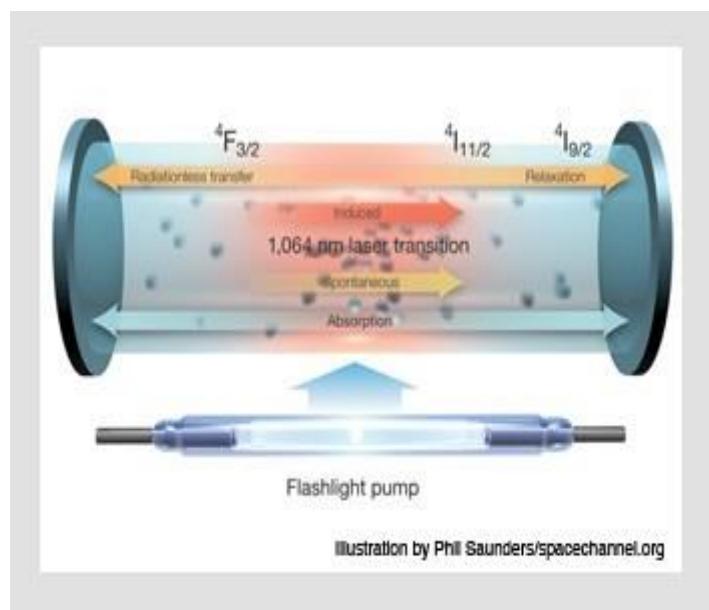


Рисунок 1.1. - Схема работы Nd:YAG лазера

Nd:YAG лазеры являются одними из наиболее стабильных, распространенных и полезных твердотельных лазеров, используемых сегодня. Они применяются как в непрерывном, так и в импульсном режиме, в высокоточной спектроскопии и оптических пинцетах и оптических ловушках, в лазерной хирургии глаза и других видах терапии тканей.

Есть также много вариаций Nd:YAG лазера, использующих различные комбинации ионных добавок, таких как Nd,Cr:YAG или Nd,Ce:YAG, для того чтобы перестроить длину волны лазера для конкретного приложения. Сюда же относятся Er:YAG на 2940 нм, распространенный в стоматологии, и Yb:YAG на 1030 нм.

- Nd:YVO₄ – 1064нм, 914нм, 1342нм. Обладает очень большим сечением поглощения излучения накачки и сечением испускания лазерного излучения, более широким спектром усиления. Используется в лазерах с низким порогом излучения, является двулучепреломляющим кристаллом, как следствие лазерное излучение поляризовано, применяется в мощных лазерах с высоким качеством пучка;
- Nd:YLF – 1047нм, 1053нм. Двулучепреломляющий, большая длительность жизни верхнего лазерного уровня, слабо выражен эффект термолинзы, используется в мощных лазерах с модуляцией добротности;
- Nd:GdVO – 1064 нм, 1341 нм, аналогичен Nd:YVO, но имеет более широкий спектр усиления;
- Nd:YLO – 1079нм, 930нм, двулучепреломляющий;
- Nd:YAP – 1079нм, 1340нм, высокая теплопроводность, двулучепреломляющий;
- Nd:LSB – 1062нм, 905нм, 1348нм, двулучепреломляющий, может быть получена очень высокая концентрация неодима;
- Nd:S-FAP – 1059нм, 923нм, 1328нм, двулучепреломляющий.

Во всех представленных средах ионы неодима замещают другие ионы схожего размера (часто иттрия) в кристаллической решетке.

Твердотельные лазеры или лазерные усилители, в которых свет направляется по средствам полного внутреннего отражения в одномодовом оптическом волокне, называются волоконными лазерами. Активным элементом современного волоконного лазера и многих волоконных усилителей является легированные редкоземельными ионами оптические волокна.

В обычных волоконных лазерах с двойным покрытием, мода излучения распространяется в сердцевине волокна, которое само по себе является активной областью легированной редкоземельными ионами. Внутренняя оболочка и сердцевина образуют световод, в котором происходит генерация, а внутренняя и внешняя оболочки образуют световод, в котором распространяется излучение накачки. Преимуществами волоконных лазеров являются их высокая эффективность и хорошее качество пучка. Кроме того, можно построить все компоненты в волокне, поэтому необходимо не так много внешней оптики, что делает волоконный лазер гибким, компактным и устойчивым к повреждениям. Оптические волокна изготовлены из стекла, которое является аморфным. Допинг в аморфный материал влияет на поглощение легирующих примесей и спектры излучения в том смысле, что расщепление кристаллического поля не является дискретным, как в кристаллической среде. Это приводит к тому, что спектральные пики имеют большие полосы пропускания по сравнению с острыми пиками от примесей в кристаллах и, следовательно, возникают многочисленные возможные генерационные длины волн волоконного лазера.

РЗЭ, такие как иттербий, гольмий, тулий и эrbий являются наиболее распространенными легирующими элементами в твердотельных лазерах. Иттербий используется в таких кристаллах, как Yb:YAG, Yb:KGW, Yb:KYW, Yb:SYS, Yb: BOYS и Yb:CaF₂, как правило, работающих между 1020 нм и 1050 нм [36]. Чрезвычайно высокая мощность в ультракоротких импульсах может быть достигнута в Yb:YAG. Кристаллы YAG активированные гольмием излучают на 2097 нм, что позволяет использовать их в лазерах, работающих в инфракрасном диапазоне длин волн хорошо поглощаемых водянистыми тканями. Ho:YAG используется в хирургических устройствах на оптическом волокне.

Трижды легированный гольмиеевый-хромо-тулиевый YAG (Ho: Cr, Tm: YAG) является материалом для активной лазерной среды с высокой эффективностью. Он работает на 2097 нм и широко используется в оборонной

промышленности, медицине и метеорологии. Активированные тулием (Тм: YAG) YAG лазеры работают на длинах волн между 1930 нм и 2040 нм. Длина волны тулиевых лазеров является очень эффективной для поверхностной аблации ткани с минимальной глубиной коагуляции в воде. Это делает тулиевые лазеры привлекательными для лазерной хирургии [37].

1.5 Теория Джадда-Офельта

Кристаллическое поле (поле лигандов) слабо влияет на систему энергетических уровней РЗ-ионов, в основном не нарушая общего расположения уровней, характерного для свободных РЗ-ионов. Расщепление их энергетических уровней на отдельные электронные состояния определяется тремя видами взаимодействия: кулоновским — ядра с электронами и электронов друг с другом, спин-орбитальным и взаимодействием с внутрикристаллическим полем. Кулоновское взаимодействие приводит к появлению $(2S+1)$ -кратно вырожденных уровней с различными значениями полного орбитального момента L вида ^{2S+1}L ($L>S$) с энергетическими зазорами между ними порядка $\sim 10^4$ см $^{-1}$. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению каждого из S—L-мультиплетов на ряд уровней с различными значениями полного момента J. Это расщепление для РЗ-ионов на порядок меньше, чем кулоновское, т. е. составляет примерно 10 3 см $^{-1}$. Взаимодействие с полем лигандов приводит к штарковскому расщеплению энергетических уровней с разными J. Расщепление имеет порядок нескольких обратных сантиметров, т. е. значительно меньше, чем энергетические интервалы между уровнями с разными J. Таким образом, для всех матриц структура энергетических уровней для одного и того же РЗ-иона оказывается сходной и различается в основном значением штарковых расщеплений. Классификацию системы уровней РЗ-ионов проводят обычно по атомным квантовым числам (например, для основного состояния $^4I_{9/2}$ иона Nd $^{3+}$ S=3/2, L=6, J=9/2). На самом деле из-за сильного спин-орбитального взаимодействия

каждый уровень даже у свободных РЗ-ионов состоит из смеси состояний с различными S и L, но одинаковым полным моментом J.

Вероятности оптических переходов между уровнями РЗ-ионов определяются главным образом взаимодействием 4f-электронов с полем лигандов. Поскольку энергия этого взаимодействия мала по сравнению с другими видами взаимодействий (кулоновским и спин-орбитальным), его можно рассматривать как возмущение. Первым шагом при этом является вычисление электрического потенциала V, создаваемого окружающими РЗ-ионами решетки в месте расположения данного иона. В приближении внутристекловского поля, когда ионы решетки рассматриваются как точечные заряды, этот электрический потенциал определяется уравнением Лапласа $\Delta V=0$ и может быть представлен в виде разложения в ряд по сферическим функциям:

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_j, \varphi_j) = \sum_{m,n,i} A_n^m (B_n^m)_i, \quad (1.1)$$

где суммирование по i проводится по всем электронам, A_n^m — коэффициенты разложения, зависящие от расстояний между РЗ-ионом и его ближайшими соседями, r_i^n — координата i-го электрона, Y_n^m — нормированные сферические гармоники, определяемые выражением

$$Y_n^m(\theta, \varphi) = (-1)^n \left[\frac{1}{4\pi} \frac{(2n+1)(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos\theta) \exp(im\varphi), \quad (1.2)$$

B_n^m представляют собой компоненты сферического тензорного оператора. Число членов в разложении (1.1) для РЗ-ионов можно ограничить до $n \leq 6$.

Основную трудность при вычислениях функции V составляет нахождение коэффициентов A_n^m , так как помимо громоздких вычислений при этом требуется детальное знание структуры окружения РЗ-иона. Для дальнейшего рассмотрения важным является то, что не все члены V , а только их нечетная часть оказываются существенными для появления отличной от нуля вероятности электрических дипольных переходов между уровнями РЗ-ионов (четная часть отвечает за штарковское расщепление). Действительно, основными оптическими переходами для $4f$ -электронов являются электрические дипольные переходы, которые должны удовлетворять определенным правилам отбора по четности состояний. Как известно, вероятность электрического дипольного перехода пропорциональна матричному элементу вида $\langle \varphi | B_q^{(1)} | \varphi' \rangle$, где $\langle \varphi |$ и $| \varphi' \rangle$ — начальное и конечное состояния перехода. Эти состояния обладают одинаковой четностью, если переход происходит внутри одной конфигурации, например- $4f^N$. В то же время при замене $r_i \rightarrow -r_i$ оператор $B_q^{(1)} \rightarrow -B_q^{(1)}$, следовательно, в этом случае матричный элемент $\langle \varphi | B_q^{(1)} | \varphi' \rangle = 0$, и в первом приближении электрические дипольные переходы между состояниями с одинаковой четностью происходить не могут. То, что матричный элемент $\langle \varphi | B_q^{(1)} | \varphi' \rangle$ все же оказывается не равным нулю, связано с подмешиванием состояний с противоположной четностью из других оболочек к состояниям $4f^N$ -оболочки. Это подмешивание осуществляется только за счет возмущающего воздействия нечетной части электростатического потенциала поля лигандов. Кстати, с этим связана и относительная слабость сил осцилляторов для электрических дипольных переходов внутри $4f$ -оболочки у РЗ-ионов. Наиболее важными из этих подмешиваемых состояний являются состояния вида $4f^{N-1}5d$ и $4f^{N-1}5g$, хотя возможны и состояния $3d^94f^N$, $4d^{10}4f^N$ и т. д.

Возмущенная нечетной частью электрического потенциала V волновая функция a -го уровня в конфигурации $4f^N$ в первом порядке теории возмущений может быть представлена как

$$|\varphi_a\rangle = |\psi_a\rangle + \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha}| V' |\psi_a\rangle |\psi_{\alpha}\rangle (E_a - E_{\alpha})^{-1}, \quad (1.3)$$

где $|\psi_a\rangle + \sum_M C_M |f^N[\gamma SL]JJ_z\rangle$.

Символ γ введен для обозначения каких-либо иных квантовых чисел, характеризующих данное состояние, помимо чисел Рассела — Саундерса (S, L, J). Суммирование по α ведется по всем возможным состояниям с четностью, противоположной состоянию $4f^N$.

Для матричного элемента электрического дипольного перехода между возмущенными состояниями $|\varphi_a\rangle$ и $|\varphi_b\rangle$ при этом можно получить

$$\begin{aligned} \langle \varphi_a | B_q^{(1)} | \varphi_b \rangle &= \sum_{\alpha} A_{mn} \left\{ (E_b - E_{\alpha})^{-1} \langle \psi_a | B_q^{(1)} | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} | B_q^{(m)} | \psi_b \rangle + \right. \\ &\left. + \langle \psi_a | B_q^{(m)} | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} | B_q^{(1)} | \psi_b \rangle (E_a - E_{\alpha})^{-1} \right\}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

Операторы $B_q^{(1)}$ и $B_q^{(m)}$ даются выражением (1.1).

Согласно сказанному выше, только нечетная часть оператора V является существенной для получения ненулевых матричных элементов. Вычисление матричных элементов непосредственно по формуле (1.4) встречает большие трудности. Однако при некоторых упрощающих предположениях их удается нужным образом преобразовать. Упрощения в общем сводятся к уменьшению числа членов в сумме (1.4). Это можно сделать, если объединить операторы $B_q^{(1)}$ и $B_q^{(m)}$ в единый оператор $U_{n+q}^{(t)}$, где t — четное число, действующий между состояниями $4f^N$ -конфигурации, а также предположить, что энергии E_{α} всех учитываемых в (1.4) состояний являются вырожденными по отношению к квантовым числам n', S', L', J' . Полагая, кроме того, что для оптических переходов между этими вырожденными уровнями разности энергий $E_b - E_{\alpha}$ и $E_a - E_{\alpha}$ в (1.4) одинаковы и могут быть заменены единым энергетическим интервалом Δ , для матричного элемента $\langle \varphi_a | B_q^{(1)} | \varphi_b \rangle$ получим (t — четное)

$$\begin{aligned} <\varphi_a|B_q^{(1)}|\varphi_b> = \sum_{n,m,t} (2t+1)(-1)^{n+q} A_{mq} \begin{pmatrix} 1 & t & m \\ q & -n-q & n \end{pmatrix} \times \\ & \times <\psi_a|U_{n+q}^{(t)}|\psi_b> \xi(m, t), \end{aligned} \quad (1.5)$$

где

$$\begin{aligned} \xi(m, t) = 2 \sum_{n',l'} (2t+1)(-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & t & m \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l' & m & l \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \times \\ \times \frac{1}{4} <4f|r|n'l'><4f|r^m|n'l'>, \end{aligned} \quad (1.6)$$

Суммирование в (1.6) проводится по всем квантовым числам n' и l' , соответствующим возбужденным состояниям с четностью, противоположной $4f$;

$$<4f|r^k|n'l'> = \int_0^\infty R(4f)r^k R(n'l')dr,$$

R/r — радиальная часть волновой функции для одного электрона.

Главное отличие полученных выражений (1.5) и (1.6) от (1.4) заключается в том, что при сделанных предположениях в формуле для матричных элементов перехода между состояниями $|\varphi_a>$ и $|\varphi_b>$ в явном виде выделены множители, зависящие от параметров поля лигандов. В них входят интегралы от радиальных функций и средние энергетические интервалы между уровнями.

При рассмотрении интенсивностей оптических переходов между компонентами только каких-либо двух уровней уравнение (1.5) можно еще более упростить. В предположении, что все штарковы компоненты начального состояния, с которых происходят переходы, заселены одинаково, сила осциллятора электрического дипольного оптического перехода из этого начального состояния $|f^N[S, L]J|$ на все штарковы компоненты конечного состояния $|f^N[S', L']J'|$ будет иметь вид

$$f_i = \frac{8\pi m_0 v_i}{3h(2J+1)} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | \langle f^N[S, L]J | |U^{(t)}| |f^N[S', L']J' \rangle |^2, \quad (1.7)$$

$$\Omega_t = \left(\frac{n_\lambda^2 + 2}{9n_\lambda} \right)^2 (2t+1) \sum_m (2m+1) B_m \xi^2(m, t), \quad (1.8)$$

$$B_m = \sum_m |A_{mn}|^2 / (2m+1)^2.$$

Здесь $\langle |U^{(t)}| \rangle$ — дважды приведенные матричные элементы тензорных операторов $U^{(t)}$ в приближении промежуточной связи (их числовые значения можно считать независимыми от типа основы;

$\left(\frac{n_\lambda^2 + 2}{9n_\lambda} \right)^2$ — поправка на локальное поле для иона в среде с коэффициентом преломления n_λ ; Ω_t — параметры интенсивности Джадда — Офельта, в которых заключена вся зависимость интенсивности переходов от вида матрицы (влияние нечетной части внутреннего поля, радиальные интегралы и т. д.); J — полный угловой момент начального состояния; m_0 — масса электрона.

Таким образом, в результате проведенных преобразований выражение для вероятности перехода между двумя уровнями РЗ-иона удается представить в виде произведения сомножителей двух «видов» — одних, зависящих только от типа рассматриваемого РЗ-иона (тензорные операторы), и других, зависящих только от типа матрицы (параметры интенсивности Ω_t). Если те и другие сомножители порознь известны, например, определены тензорные операторы для ионов Nd^{3+} и вычислены параметры интенсивности для какого-либо другого иона в данной матрице, или параметры интенсивности определены по спектрам других переходов ионов Nd^{3+} в интересующей нас матрице, то выражение (1.7) позволяет рассчитать вероятность интересующего нас перехода ионов Nd^{3+} в этой матрице. При этом появляется возможность сравнения расчетным путем спектроскопических параметров кристаллов различного состава.

Покажем теперь, как можно связать выражение (1.7) с экспериментально измеряемыми величинами. Сила осциллятора электрического дипольного перехода f_i может быть выражена через, интегральное поглощение на этом переходе:

$$f_i = \frac{m_0 c \cdot 9 n_\lambda}{\pi e^2 (n_\lambda^2 + 2)^2 N_0} \int k(\nu) d\nu, \quad (1.9)$$

где N_0 — концентрация ионов РЗ, $k(\nu)$ — показатель поглощения на частоте ν , e — заряд электрона, c — скорость света.

Сила перехода связана с силой осциллятора соотношением [38]

$$S_{IF} = \frac{3 h g_I}{8 \pi^2 m c k_{IF}} f_{IF}, \quad (1.10)$$

где g_I — степень вырождения основного состояния;

k_{IF} — среднее волновое число полосы поглощения.

Влияние электрической поляризации среды проявляется, когда мы определяем силу осциллятора и силу перехода из экспериментального спектра поглощения [1]. В экспериментах измеряется натуральный или десятичный коэффициент поглощения

$$K^{(e)} = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} \text{ или } K^{(10)} = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (1.11)$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего потоков, соответственно.

Плоская волна записывается следующим образом:

$$E = E_0 \exp(i \frac{\omega}{c} n x - i \omega t), \quad (1.12)$$

где $n = n' + in''$ – комплексный показатель преломления, связанный с диэлектрической проницаемостью соотношением $n = \sqrt{\varepsilon}$, если принимать во внимание только электродипольное взаимодействие.

Тогда из определения диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha, \quad (1.13)$$

где α – поляризуемость единицы объёма вещества, можно найти, что

$$n'' = 2\pi\alpha''/n', \quad (1.14)$$

Из (1.11), (1.12) и (1.14), принимая во внимание, что $I \sim E^2$, находим

$$K^{(e)} = \frac{4\pi\omega}{c} \frac{\alpha''}{n'}, \quad (1.15)$$

Согласно определению, электрический дипольный момент единицы объёма равен:

$$P = \alpha E = N\alpha_1(E + L_1 P) = N\alpha_1 E(1 + L_1 \alpha), \quad (1.16)$$

где α_1 – поляризуемость атома в локальном поле;

N – количество активных атомов в единице объёма;

$E_{loc} = E + L_1 P$ – локальное электрическое поле, действующее на атом;

L_1 – фактор Лоренца.

Выразим α через ε из (1.13) и подставим в правую часть (1.16)

$$\alpha = \alpha_1 N \left[1 + L_1 \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \right] \equiv LN\alpha_1, \quad (1.17)$$

где L – поправка Лоренца.

Для кубического окружения $L_1 = 4\pi/3$.

Тогда $L = (\varepsilon + 2)/3$. Если переход не сильный, т. е. $\varepsilon'' \gg \varepsilon'$ в резонансной области, то соответственно ε' в этой области обязано другим переходам. Тогда можно положить $\varepsilon' \approx \varepsilon$, но величины α и α_1 , наоборот, должны относиться только к рассматриваемому переходу. В этом случае из (1.17) и (1.15) можно получить:

$$K^{(e)} = \frac{4\pi\omega LN\alpha_1''}{cn'}, \quad (1.18)$$

где $n' \approx \sqrt{\varepsilon}$

Из квантовой теории известно [39], что поляризуемость атома в локальном поле равна:

$$\alpha_1 = \frac{2e^2}{\hbar} \omega_{if} s_{if} \varphi(\omega) = \frac{e^2}{m} f_{if} \varphi(\omega), \quad (1.19)$$

где $\varphi(\omega) = \varphi'(\omega) + i\varphi''(\omega)$ – дисперсионная функция для действительной и мнимой частей поляризуемости, полученная в классической электронной теории.

Эта теория даёт

$$\varphi''(\omega) = \frac{\gamma\omega}{(\omega_{if}^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2}, \quad (1.20)$$

где γ приблизительно равно (при $\gamma^2 \approx \omega_{if}^2$) ширине резонансной кривой $\varphi''(\omega)$ на половине высоты.

В соответствии с (1.19) и (1.20) в максимуме поглощения ($\omega = \omega_{if}$) $\alpha_1''_{max} = e^2 \cdot f_{if}/m\gamma\omega_{if}$. Тогда с помощью (1.18) находим:

$$f_{if} = \frac{mcn'}{4\pi LNe^2} \gamma K_{max}^{(e)} = \frac{mc}{4\pi Ne^2} \frac{3n'}{(n')^2+2} I_{if}, \quad (1.21)$$

где $I_{if} = \gamma K_{max}^{(e)} \approx \int K^{(e)}(\omega) d\omega$.

Заменим натуральный коэффициент поглощения на десятичный, коэффициент поглощения на молярную экстинкцию и частоту на волновое число: $\omega = 2\pi k c$. Тогда получим:

$$f_{if} = 10^3 \ln 10 \frac{mc^2}{2N_A e^2} \frac{3n'}{(n')^2+2} I_{if} = 6.78 \cdot 10^{-9} \frac{3n'}{(n')^2+2} I_{if}, \quad (1.22)$$

где N_A – число Авогадро;

$I_{if} = \int \sigma^{(10)}(k) dk$, $\sigma^{(10)} = K^{(10)}/C$ – десятичная молярная экстинкция;

C – молярная концентрация (моль/л).

В литературе в формуле (1.22) чаще всего используется (без обоснования) численный коэффициент, в $\pi/2$ раз меньший: $4.318 \cdot 10^{-9}$. Чтобы не нарушать единства результатов, мы тоже будем пользоваться таким коэффициентом. Мы имеем систему линейных уравнений, которые в векторной форме можно записать

$$\vec{s} = \hat{A} \cdot \vec{\Omega}, \quad (1.23)$$

где s – пятимерный (по числу используемых полос) вектор сил переходов;

A – матрица 5×3 из коэффициентов Γ_λ^2 ;

Ω – трёхмерный вектор искомых параметров.

Если полоса поглощения состоит из нескольких переходов, то коэффициенты в матрице A являются суммой коэффициентов Γ_λ^2 , соответствующих этим переходам. Из условия минимума суммы квадратов

разностей между расчётными и измеренными силами переходов для вектора $\vec{\Omega}$ получена следующая формула:

$$\vec{\Omega} = (\hat{A}^T \hat{A})^{-1} \hat{A}^T \vec{s}, \quad (1.24)$$

Использование параметров интенсивности Ω_t позволяет определить многие важные спектроскопические параметры активной среды и прежде всего вероятность спонтанных излучательных переходов из начального состояния $|(S, L)J\rangle$ в состояние $|(S', L')J'\rangle$, т. е. коэффициент Эйнштейна:

$$A_i[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{64\pi^4 e^2 \lambda_i^3 n_\lambda (n_\lambda^2 + 2)^2}{3h(2J+1)\cdot 9} \times \\ \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |<(S, L)J| |U^{(t)}| |(S', L')J'\rangle|, \quad (1.25)$$

Если с рассматриваемого уровня возможны несколько излучательных переходов, как, например, с уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} , то можно определить относительную вероятность того или иного излучательного перехода из общей вероятности излучательного распада данного уровня, т. е. коэффициент ветвления:

$$\beta_i[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{A_i[(S, L)J; (S', L')J']}{\sum_{S', L', J'} A_i[(S, L)J; (S', L')J']}, \quad (1.26)$$

Суммирование в (1.11) проводится по всем излучательным переходам из начального состояния $|(S, L)J\rangle$. Эта сумма определяет и излучательное время жизни терма $|(S, L)J\rangle$, равное

$$\tau_{i \text{ изл}} = \left\{ \sum_{S', L', J'} A[(S, L)J; (S', L')J'] \right\}^{-1}, \quad (1.27)$$

Общий квантовый выход люминесценции с данного уровня $|(S, L)J\rangle$ можно определить как

$$\eta_{\text{люм}} = \tau_i / \tau_{i \text{ изл}}, \quad (1.28)$$

где τ_i — экспериментально измеренное время жизни терма $|(S, L)J\rangle$

Зная вероятность спонтанного излучения между состояниями $|(S, L)J\rangle$ и $|(S', L')J'\rangle$, определяемую формулой (1.10), нетрудно определить и такой важный для лазеров параметр, как сечение вынужденного перехода между рассматриваемыми уровнями в максимуме полосы люминесценции активной среды σ_0 , равное

$$\sigma_0 = \frac{\lambda_0^4}{8\pi n_\lambda^2 c^2 \Delta\lambda_{\text{эфф}}} A_i[(S, L)J; (S', L')J'], \quad (1.29)$$

где λ_0 — длина волны в максимуме полосы люминесценции, $\Delta\lambda_{\text{эфф}}$ — ее эффективная ширина.

Обычно $\Delta\lambda_{\text{эфф}}$ определяется из спектра люминесценции так, чтобы произведение $\Delta\lambda_{\text{эфф}}/\lambda_0^2$ на значение коэффициента Эйнштейна в максимуме полосы равнялось интегральному коэффициенту Эйнштейна для всего перехода $[(S, L)J \rightarrow (S', L')J']$.

Необходимо сделать ряд замечаний о применимости рассмотренной выше теоретической модели Джадда — Офельта к кристаллам, активированным РЗ-ионами, имея в виду особенности структуры их оптических центров. Поскольку, как уже указывалось, в этой модели внутреннее поле рассматривается как слабое возмущение для 4f-электронов РЗ-иона, для применимости теории Джадда — Офельта можно не требовать существования

строгого порядка во всей структуре поля лигандов вокруг РЗ-иона — достаточным является только ближний порядок. Следует также подчеркнуть, что простые окончательные выражения в модели Джадда — Офельта удается получить благодаря тому, что эта модель оперирует с упрощенными значениями дипольных моментов. Это эквивалентно предположению, что населенности всех штарковых компонент терма $|(\mathbf{S}, \mathbf{L})J\rangle$, с которого происходят оптические переходы, одинаковы. Окончательный ответ на вопрос о справедливости формул теории Джадда — Офельта дает сопоставление расчетных значений с экспериментом для кристаллов, растворов и стекол, активированных РЗ-ионами, которое показывает, что описание, даваемое этой теорией, вполне удовлетворительное.

Таким образом, теоретический метод Джадда и Офельта оказывается мощным средством оценки и сравнительного анализа важнейших спектроскопических параметров лазерных кристаллов различного состава.

1.6 Апконверсия

Апконверсионные кристаллы представляют собой класс нелинейных оптических материалов, активно исследуемый в последние годы. Эти материалы могут преобразовывать излучение с низкой энергией кванта в излучение с более высокой энергией кванта. При этом, в отличие от нелинейно-оптических кристаллов, апконверсионные кристаллы основаны на:

- а) реальном возбуждении электронных уровней;
- б) переносе возбуждения внутри кристалла от одного иона к другому.

Последние достижения в области методов синтеза привели к тому, что появилась возможность на стадии синтеза, путем выбора метода и подбора параметров синтеза, задавать необходимую интенсивность и диапазон излучения апконверсионных кристаллов, а также различные свойства материалов, как например, растворимость в воде и биологическая активность.

Апконверсионными кристаллы называются из-за процесса, происходящего в них, именуемого апконверсией ("upconversion" – от англ. "up" – вверх и "conversion" – преобразование). Это явление состоит в преобразовании энергии, которое осуществляется за счет поглощения фотонов низкой энергии (например, красной или инфракрасной (ИК) области спектра) и излучения более высокоэнергетичных фотонов (например, сине-зеленой области спектра). Таким образом, длина волны излученного света оказывается меньше длины волны возбуждающего излучения.

Процесс апконверсии осуществляется различными механизмами, которые подробно обсуждаются в нескольких обзорных статьях [40-42] и могут быть условно разделены на три класса: апконверсия с переносом энергии (ETU) [43-44], поглощение в возбужденное состояние (ESA) и фотонная лавина (PA).

Все три механизма основаны на последовательном поглощении двух или более фотонов метастабильными, долгоживущими энергетическими состояниями. Это последовательное поглощение приводит к заселению высоковозбужденного состояния, из которого происходит апконверсионное излучение. В случае ESA излучающие ионы последовательно поглощают, по меньшей мере, два фотона подходящей энергии, чтобы достигнуть излучающего уровня. В ETU один фотон поглощается ионом, но последующий перенос энергии от соседних ионов приводит к заселению высоковозбужденного состояния излучающего иона [45].

Важной частью изучения апконверсионных свойств материала является определение основных каналов возбуждения верхних уровней, генерирующих апконверсионную люминесценцию. Определить возможные каналы помогает оценка зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции от мощности накачки [46].

Важные требования для апконверсии, такие как достаточно длительное время жизни возбужденных состояний и наличие пар уровней энергии с близкими интервалами энергий реализуется для некоторых ионов d и f элементов. Было обнаружено большое число подходящих матриц,

легированных ионами переходных металлов (3d, 4d, 5d), проявляющими апконверсию, например Ti^{2+} - [47-48], Ni^{2+} - [47, 49-51], Mo^{3+} - [52-53], Re^{4+} - [54-55], или Os^{4+} - [56-59] допированные твердые тела. Эти системы требуют низких температур, проявляют слабую люминесценцию, и поэтому в настоящее время в основном являются предметом фундаментальных исследований.

Высокая эффективность апконверсии, даже при комнатной температуре наблюдается для твердых тел, легированных лантаноидами. Один из наиболее эффективных апконверсионных люминофоров на сегодняшний день, допированный Yb^{3+} и Er^{3+} $NaYF_4$ был впервые исследован в 1972 г. [60-61]. Благодаря своим выдающимся свойствам апконверсионные материалы были предложены для нескольких применений, таких как лазеры [62-65], солнечные ячейки [66], волноводы [67-68] и устройства отображения [69].

Неорганический апконверсионный люминофор состоит из кристаллического хоста и легирующей примеси (обычно ионов лантаноидов). Эта примесь дает люминесцентные центры, а решетка хоста с его кристаллической структурой обеспечивает матрицу для этих центров [70-71]. Многие хости, легированные лантаноидом, способны испускать видимый свет при возбуждении излучением в ближнем ИК, но высокоэффективная апконверсия требует правильного подбора решетки хоста, ионов легирующей примеси и концентрации легирующей примеси. Выбор решетки хоста определяет расстояние между ионами легирующей примеси, их относительное пространственное положение, координационные числа и тип анионов, окружающих легирующую примесь. Таким образом, свойства решетки хоста и его взаимодействие с легирующими ионами оказывают сильное влияние на процесс апконверсии.

Среди фторидных хостов гексагональный $NaYF_4$ (β - $NaYF_4$) является одним из наиболее эффективных материалов-хостов для люминофоров зеленого и синего излучения апконверсии [39, 61, 70, 72-75]. Эффективность зеленой апконверсионной эмиссии в гексагональной фазе $NaYF_4$: Yb^{3+} / Er^{3+} примерно в 10 раз выше, чем в кубическом $NaYF_4$: Yb^{3+} / Er^{3+} [70]. Вопрос о

том, почему он превосходит все другие материалы-хосты с точки зрения эффективности апконверсионной люминесценции, тщательно изучен, в частности, Гюделем и соавторами [71]. Было показано, что высокие интенсивности излучения этого люминофора происходят от взаимодействия ионов легирующей примеси, расположенных в двух разных узлах решетки.

Глава 2. Анализ спектральных свойств кристалла δ - $\text{BiB}_3\text{O}_6 : \text{Nd}^{3+}$

2.1 Актуальность исследования

Моноклинный кристалл трибората висмута (BiB_3O_6) имеет выдающиеся нелинейно-оптические свойства и активно исследуется в настоящее время как материал для преобразователей лазерного излучения. С другой стороны, новые лазерные кристаллы с ионами неодима продолжают привлекать внимание исследователей. В связи с этим рядом исследовательских групп были предприняты попытки активировать моноклинный триборат висмута ионами неодима, для того чтобы получить самоудваивающую активно-нелинейную среду. Но эти попытки не увенчались успехом, поскольку коэффициент вхождения неодима в моноклинный BiBO был крайне мал. В Институте Физики СО РАН был получен монокристалл трибората висмута иной фазы: принадлежащий не моноклинной, а орторомбической сингонии. Для этой фазы вхождение неодима было значительно лучше. Исходя из всего вышеизложенного, представляет большой интерес изучение новой фазы трибората висмута и свойств ионов неодима в этой фазе. Поскольку спектры поглощения позволяют найти вероятности переходов только в основное состояние, для оценки вероятности всех $f-f$ переходов и коэффициентов ветвления принято использовать теорию Джадда-Офельта.

2.2 Выращивание кристалла δ - BiB_3O_6

Выращивание δ - BiB_3O_6 производилось А.И Зайцевым на установке НХ-600 для выращивания монокристаллов по методу Чохральского. В качестве роста было выбрано направление оси c . В результате за пятнадцать суток роста был получен монокристалл трибората висмута $15 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$, указанные размеры соответствуют направлениям c , a и b , бесцветный, прозрачный, имеющий незначительное количество дефектных областей (Рисунок 2.1).

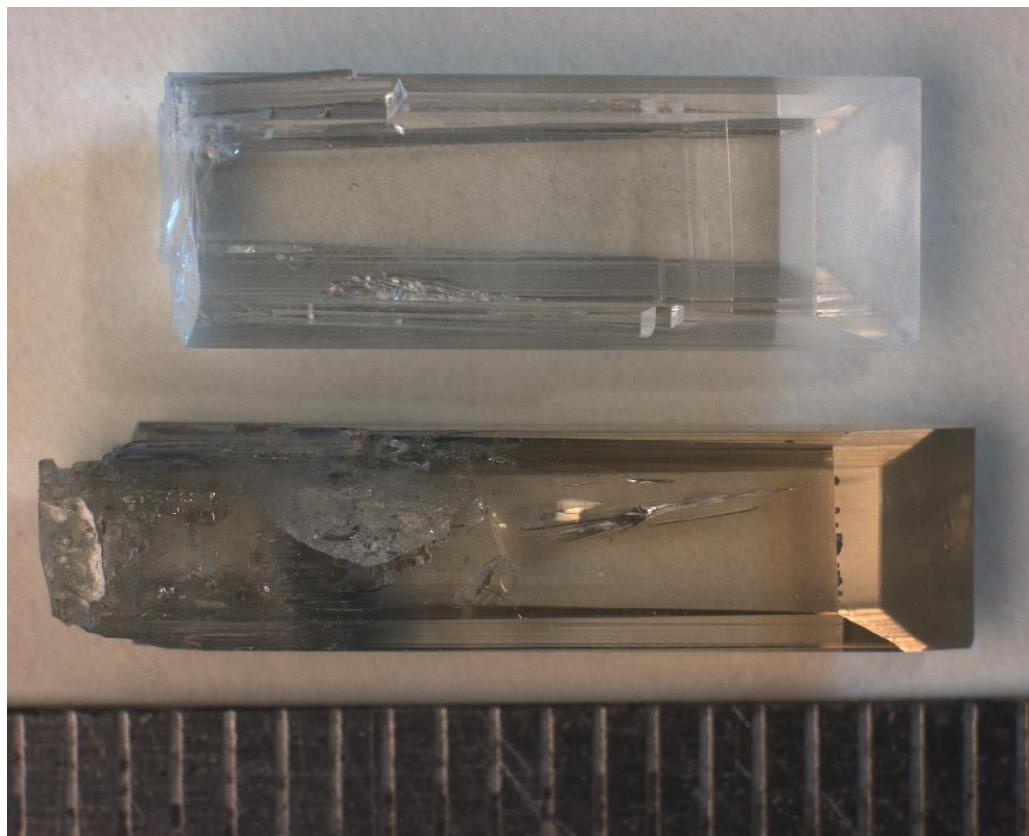


Рисунок 2.1 – Кристаллы δ - BiB_3O_6 (вверху) и δ - $\text{BiB}_3\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}$ (внизу), выращенные из затравочного кристалла, ориентированного в направлении оси c

На полученных образцах были измерены поляризованные спектры поглощения в спектральном диапазоне от 700 до 900 нм. На рисунке 2.2 показаны полученные спектры поглощения кристаллов $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}$ (вверху) в сравнении с YAG:Nd при концентрации неодима, равной 1 атомному проценту (внизу). Наличие совпадений полос поглощения в указанных спектрах указывает на то, что неодим входит в $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$. При этом, из сравнения амплитуд коэффициента поглощения видно, что в $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ неодим входит гораздо лучше. Концентрация неодима в $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ была определена также химическими методами и оказалась равной 5 ат.%. Возможно, достижимыми являются и более высокие уровни активации, что делает данный кристалл перспективным для создания концентрированной самоудваивающей лазерной среды.

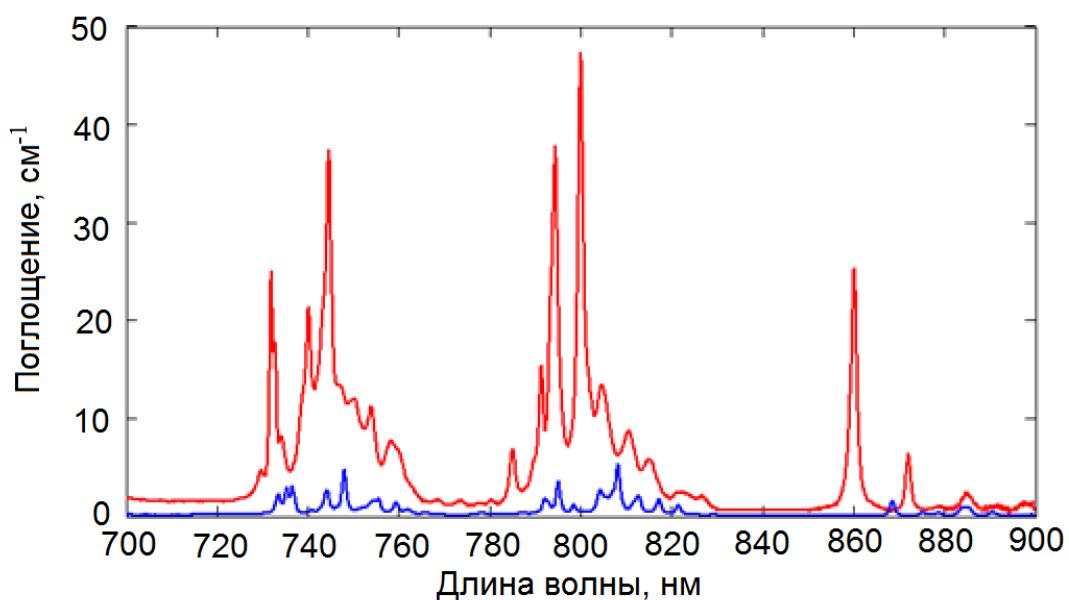


Рисунок 2.2 – Спектры поглощения кристаллов трибората висмута с 5 ат. % неодима (вверху) и YAG:Nd (1 ат. %, внизу)

Кристалл δ -BiVO относится к группе пространственной симметрии $Pca2_1$. Постоянные решетки для кристалла δ -BiVO: $a = 18.4557 \text{ \AA}$, $b = 4.451 \text{ \AA}$, and $c = 4.2806 \text{ \AA}$.

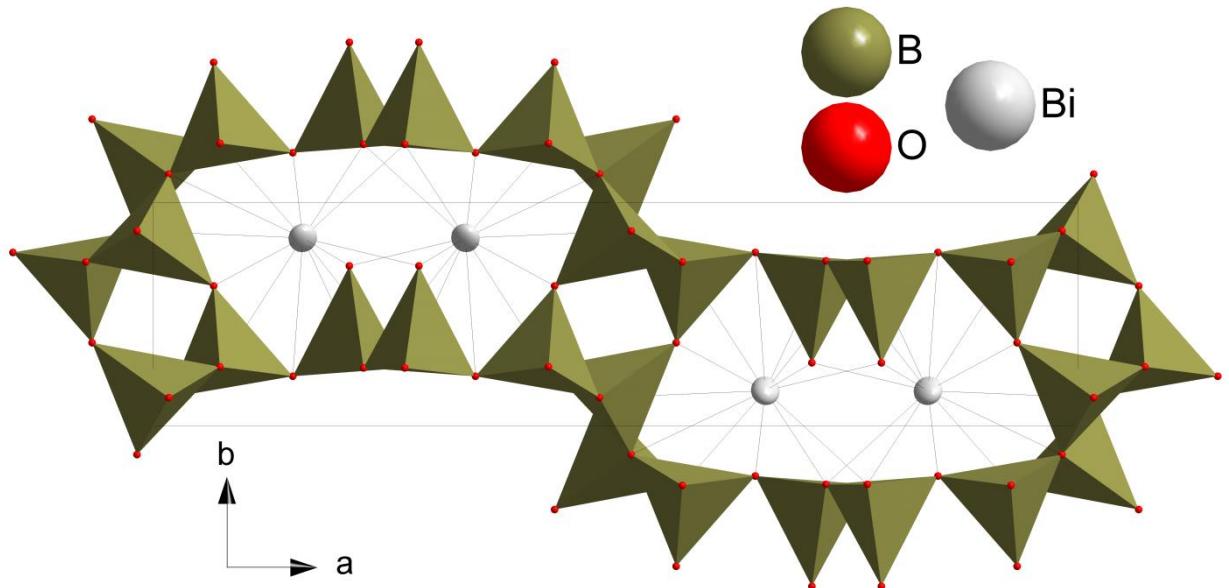


Рисунок 2.3 – Кристаллическая структура δ -BiB₃O₆:Nd³⁺. Ионы неодима Nd³⁺ замещают ионы висмута Bi³⁺.

На рисунке 2.3 представлена кристаллическая структура δ -BiB₃O₆:Nd³⁺. Очевидно, что ионы неодима Nd³⁺, замещающие ионы висмута Bi³⁺, будут испытывать воздействие асимметричного кристаллического поля.

2.3 Анализ спектра поглощения δ -BiB₃O₆:Nd³⁺

Спектр поглощения кристалла δ -BiB₃O₆ был получен к.ф.-м.н. А.Л. Сухачевым (ФМЯ, ИФ СО РАН) для двух основных ориентаций (рисунок 2.4). Следует отметить, что для полной характеристики кристаллов данной сингонии необходимы спектры поглощения для трех ориентаций, но, вследствие наблюдаемой моды роста орторомбической фазы, получение образца, позволяющего измерить третью ориентацию, не представляется легкой задачей. С другой стороны, исходя из кристаллической структуры, можно ожидать, что третья компонента тензора поглощения будет не сильно отличаться от

измеренных. Поэтому усреднение интенсивностей переходов в первом приближении может быть проведено следующим образом:

$$I_{IF} = \frac{I_a + I_b + I_c}{3} \approx \frac{I_a + I_c + 1/2(I_a + I_c)}{3} \sim \frac{f_a + f_c}{2}, \quad (2.1)$$

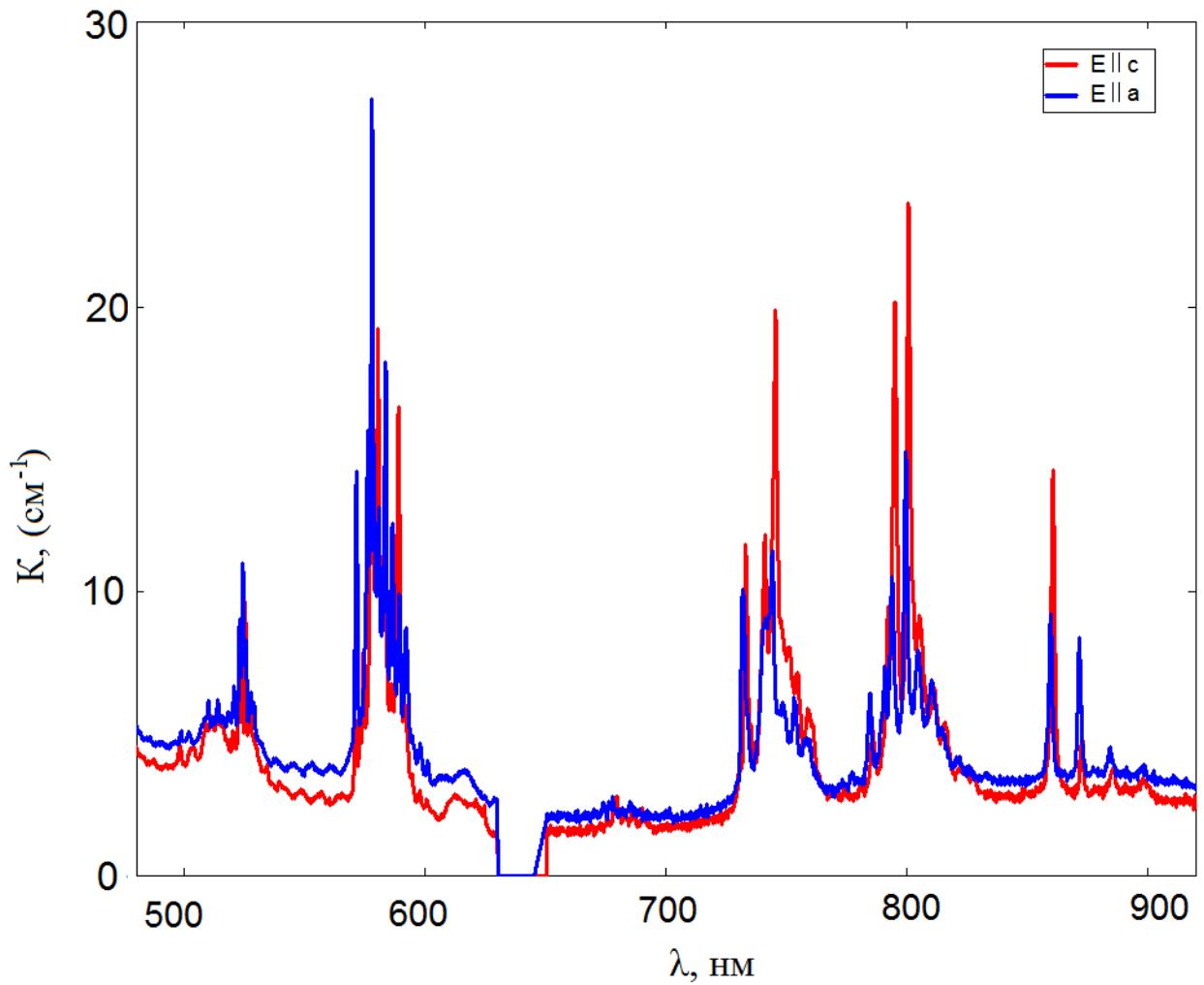


Рисунок 2.4 – Спектр поглощения иона неодима в кристалле $\delta\text{-Bi}_3\text{V}_2\text{O}_12$ для двух основных ориентаций

Оптическая схема установки для измерения поглощения собрана на основе однолучевого монохроматора МДР-2. Для этой установки при измерениях в широком спектральном диапазоне характерен высокий фоновый сигнал, сильно зависящий от длины волны. Поэтому, как видно на Рис. 2.4, в измеренных спектральных зависимостях имеется фиктивная подкладка,

которую необходимо удалить, чтобы получить собственно спектры поглощения самого редкоземельного иона. Это можно сделать вычитанием из необработанного спектра поглощения кусочно-линейной функции.

Если провести описанные преобразования и отбросить шумы, то мы получим:

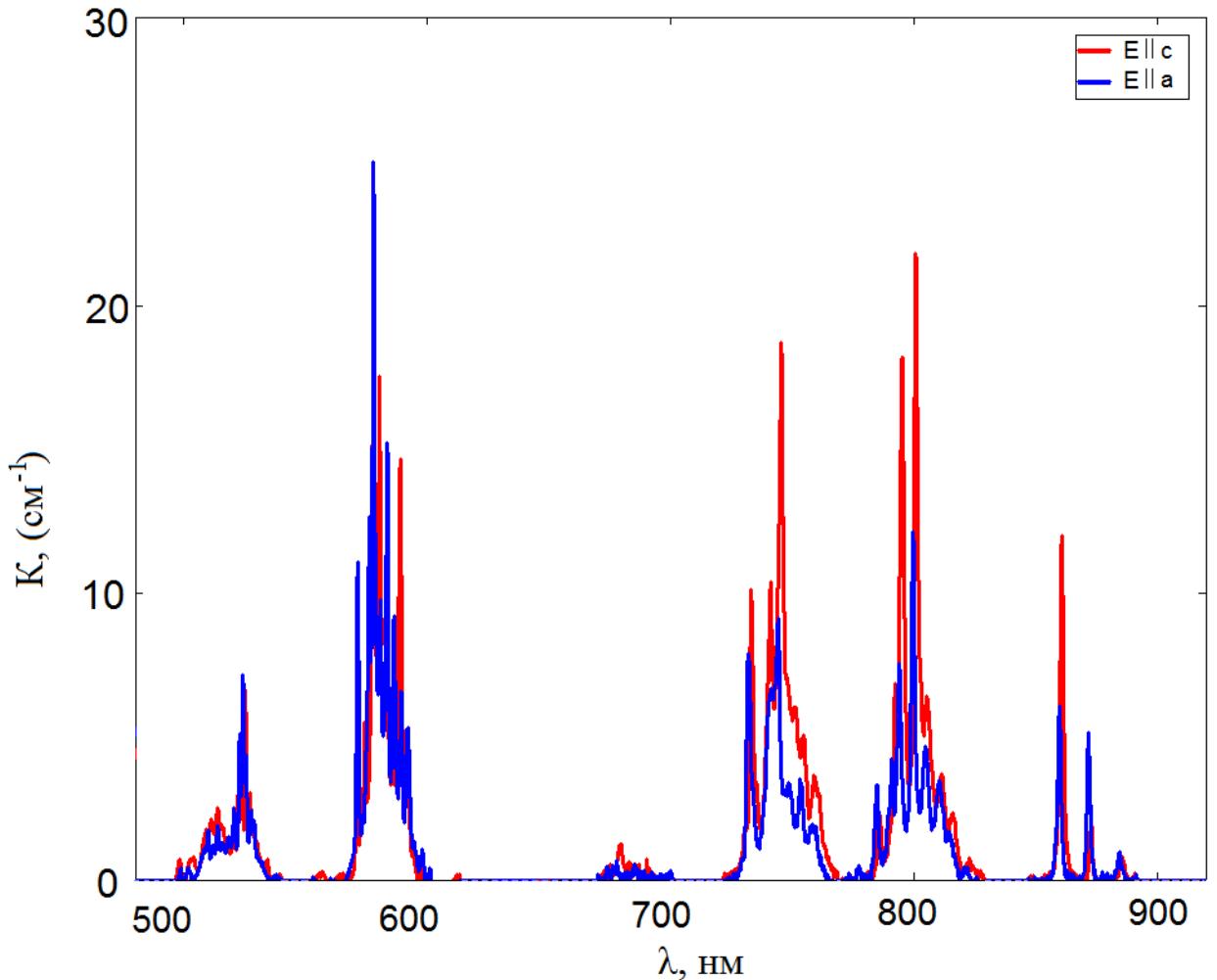


Рисунок 2.5 – Спектр поглощения иона неодима в кристалле $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ после вычитания фиктивной подкладки и шумов

Или, если заменить $K^{(10)}$ через $\sigma^{(10)}$,

$$\sigma^{(10)} = K^{(10)}/C, \quad (2.2)$$

и λ через k ,

$$k(cm^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(nm)}, \quad (2.3)$$

тогда получим:

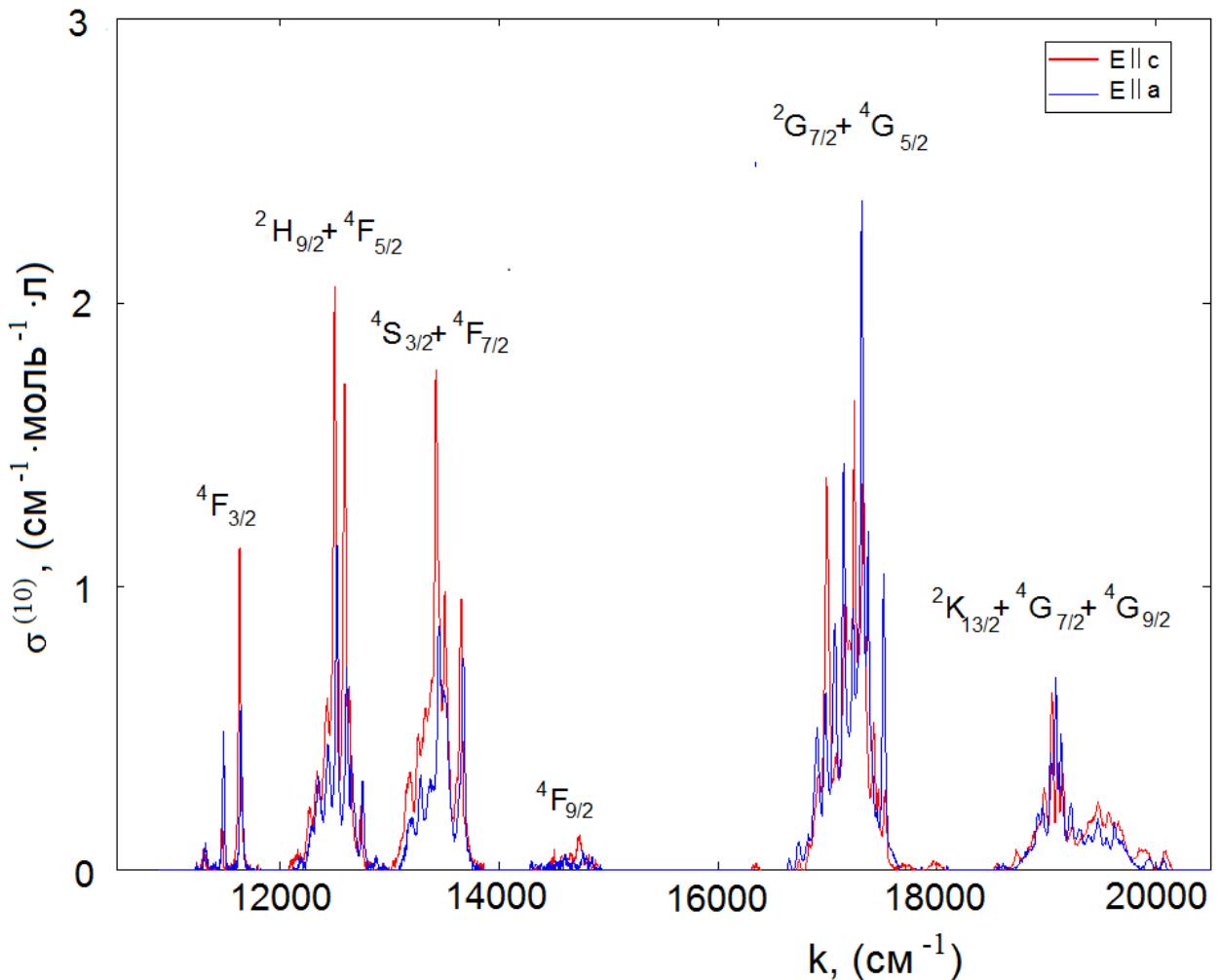


Рисунок 2.6 – Зависимость десятичной молярной экстинкции $\sigma^{(10)}$ иона неодима от волнового числа k в кристалле δ - BiB_3O_6 для двух основных ориентаций

В этих координатах интенсивность $I_{if} = \int \sigma^{(10)}(k)dk$ для каждого пика можно найти как площадь под кривой, для этого воспользуемся методом трапеций.

После этого мы вычислили средние значения I_{if} для каждой полосы и соответствующие им значения λ . Для этих длин волн найдем показатели преломления по формуле Зельмейера:

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{(\lambda^2 - C)} - D \cdot \lambda^2, \quad (2.4)$$

Коэффициенты Зельмейера для орторомбического $\delta\text{-Bi}_3\text{O}_6$ представлены в таблице 2.1. [76]

Таблица 2.1 – Коэффициенты Зельмейера

n	A	B	C	D
n_a	3.97926	0.07246	0.01219	0.00988
n_b	4.05933	0.07214	0.01401	0.01132
n_c	4.26458	0.09242	0.02743	0.00548

Подставив полученные значения для I_{if} и n в формулу (1.9), вычислим f_{if} . После подстановки полученных значений в формулу (1.10) получим величину сил перехода (Таблица 2.2, s_{IF} измеренное).

2.4 Расчет параметров Джадда-Офельта

Параметры Джадда-Офельта были рассчитаны на основе измеренных сил переходов в соответствии с формулой (1.24). Сравнение рассчитанных теоретически сил переходов с их экспериментальными значениями представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Сравнение рассчитанных теоретически сил переходов с их экспериментальными значениями

Переход $^4I_{9/2} \downarrow$	$k_{IF}(\text{см}^{-1})$	$I_{IF} (\text{см}^{-2} \text{ моль}^{-1} \text{ л})$		$f_{IF} (10^{-7})$	$s_{IF} (10^{-20} \text{ см}^2)$		
		σ	π		измеренное	рассчитанное	Δs
$^4F_{3/2}$	11451	316	416	4.69	0.38	0.52	0.14
$^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$	12472	1658	2733	28.06	2.08	2.12	0.04
$^4S_{3/2} + ^4F_{7/2}$	13587	1950	3315	33.61	2.29	2.29	0.00
$^4F_{9/2}$	14641	113	184	1.90	0.12	0.14	0.02
$^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$	17456	4466	4090	54.46	2.93	2.94	0.01
$^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$	19334	1697	1942	23.07	1.11	0.87	0.24

Квадратичное отклонение для теоретически рассчитанных сил переходов в данном случае определяется следующим уравнением:

$$\delta = \left[\frac{q \sum \Delta s^2}{(q-p) \sum s^2} \right]^{1/2}, \quad (2.5)$$

Здесь, s – это измеренные силы переходов, Δs – разница между измеренными и рассчитанными силами переходов, q – количество участвующих в расчетах переходов, p – количество определяемых параметров, в нашем случае это 3 параметра Джадда-Офельта Ω_t . При помощи уравнения (2.5) и результатов из таблицы 2.2 мы получили $\delta=0.09$.

Вычисленные параметры Джадда-Офельта Ω_t для иона неодима в структуре орторомбического трибората висмута и других кристаллов и стёкол приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Сравнение параметров Джадда-Офельта Ω_t и параметра спектроскопического качества X в разных средах

Соединение	$\Omega_2, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_4, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_6, 10^{-20} \text{ см}^2$	$X = \Omega_4/\Omega_6$
$\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6\text{:Nd}$	1.90	1.46	3.37	0.433
$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [2]	4.01	4.58	7.65	0.599
Nd:LaF_3 [77]	0.35	2.57	2.5	1.028
$\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ [77]	8.55	5.25	2.89	1.817
$\text{Nd:GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [78]	3.35	3.50	4.64	0.754
$\text{Nd:Gd}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ [78]	2.71	2.68	5.22	0.51
Nd:YAlO_3 [79]	1.24	4.68	5.85	0.8
$\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [80]	0.37	2.29	5.97	0.384
$\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [81]	0.2	2.7	5	0.54
$\text{Nd:Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [82]	0	3.3	3.7	0.892
$\text{Nd:Lu}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ [80]	0.22	3.07	5.27	0.583
$\text{Nd:BaF}_2\text{-LuF}_3$ [80]	0.67	2.46	4.58	0.537
$\text{Nd:ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [80]	0.23	1.2	1.36	0.882
стекло 3669А [83]	4.28	2.6	1.83	1.421
стекло S33 [83]	3.57	4.18	4.73	0.884
стекло ED-2 [83]	3.98	3.62	5.81	0.623
стекло LSG-91H [83]	3.6	4.37	3.68	1.188

Большая часть неодимовых лазеров построена на переходах ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2,13/2}$. Анализ, проведённый в работах [1, 80, 84], показал, что вероятность спонтанных переходов из метастабильного состояния ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2,13/2,11/2,9/2}$ зависит главным образом только от параметров Ω_4 и Ω_6 , так как матричный элемент Γ_2^2 для переходов между этими состояниями равен нулю (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Матричные элементы лазерных переходов в Nd³⁺ [85]

Переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	$k, \text{ см}^{-1}$	Γ_2^2	Γ_4^2	Γ_6^2
${}^4I_{15/2}$	5282	0	0	0.028
${}^4I_{13/2}$	7357	0	0	0.212
${}^4I_{11/2}$	9225	0	0.142	0.407
${}^4I_{9/2}$	11232	0	0.230	0.056

Тогда коэффициенты ветвления β_{if} можно представить в виде зависимости от одного параметра, так называемого параметра спектроскопического качества $X = \Omega_4/\Omega_6$ [1, 80, 84].

Получается аналитическая зависимость

$$\beta_{IF}(X) = \frac{(a_{IF}X + b_{IF})k_{IF}^3}{\sum_F(a_{IF}X + b_{IF})k_{IF}^3}, \quad (2.6)$$

$$\text{Где } a_{IF} = \langle {}^4F_{3/2} | |U^{(4)}| | {}^4I_J \rangle^2;$$

$$b_{IF} = \langle {}^4F_{3/2} | |U^{(6)}| | {}^4I_J \rangle^2;$$

$$J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2.$$

Каждому кристаллу будет соответствовать свой параметр X , который определяет значения $\beta_{if}(X)$. Для генерации желательно, чтобы требуемый переход преобладал над остальными, то есть β_{if} должно быть максимально, в идеальном случае, близко к единице. Из (2.34) находим, что максимальное возможное значение β_{if} для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ составляет 0.65 для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} - 0.175$ при $X = 0$. При $X \rightarrow \infty$ коэффициент β_{if} монотонно убывает для переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2, 13/2}$ и принимает наименьшие значения 0.25 и 0

соответственно, а для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ асимптотически приближается снизу к 0.75 (рисунок 2.7).

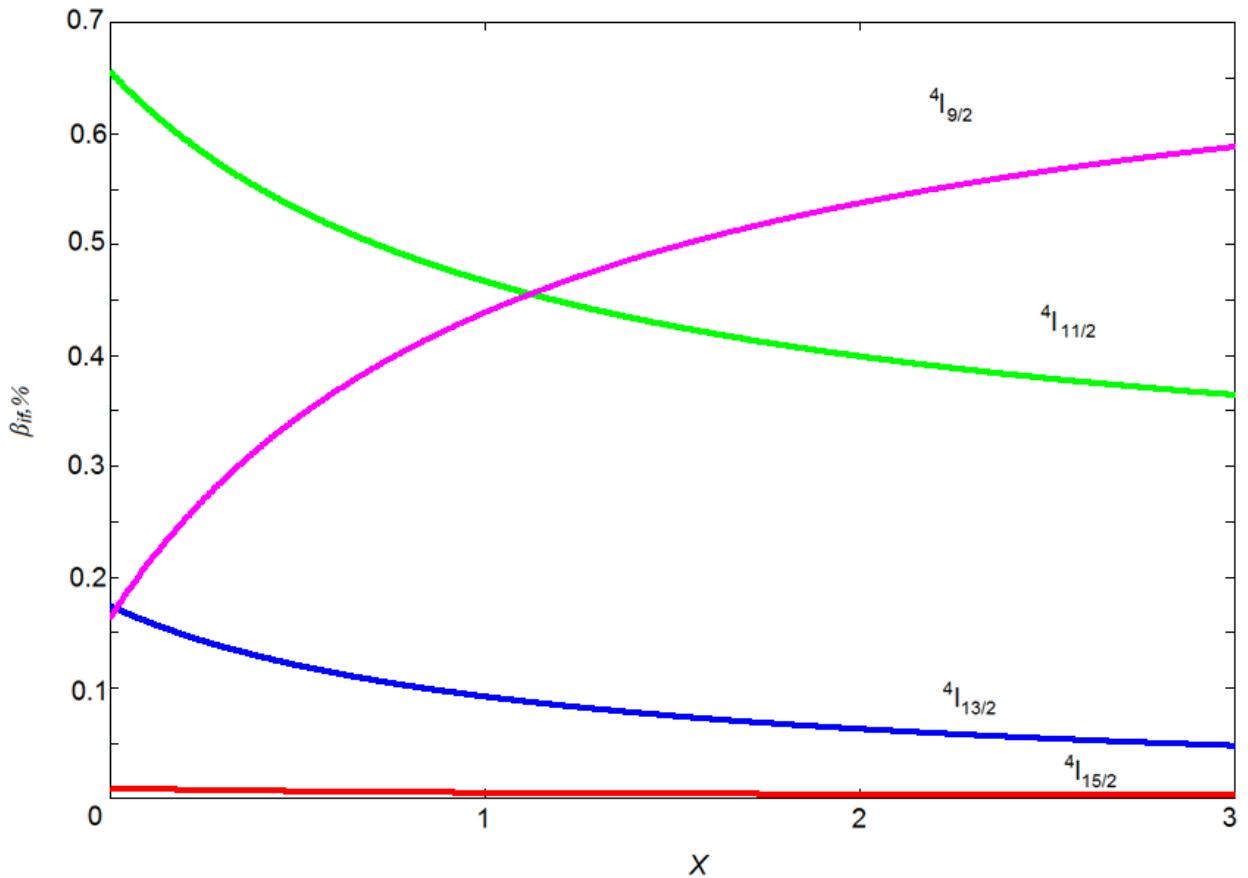


Рисунок 2.7 – Зависимость коэффициентов ветвления для переходов из метастабильного состояния ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2,13/2,11/2,9/2}$ от параметра $X = \Omega_4/\Omega_6$

Для нашего кристалла параметр спектроскопического качества $X = 0.433$, соответствующие коэффициенты ветвления, вычисленные силы переходов, вероятности спонтанного излучения и радиационное время жизни возбуждённого состояния $\tau_I = 1 / \sum_F A_{IF}$ для лазерных переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2,13/2,11/2,9/2}$ представлены в таблице 2.5:

Таблица 2.5 – Лазерные переходы, их среднее волновое число k , сила перехода S_{If} , вероятность перехода A , коэффициент ветвления люминесценции β_{if} , радиационное время жизни τ уровня ${}^4F_{3/2}$.

Начальный уровень	Конечный уровень	$k, \text{см}^{-1}$	Сила перехода $S_{If}, 10^{-20} \text{ см}^2$	$A, \text{с}^{-1}$	β	$\tau, \text{мкс}$
${}^4F_{3/2}$	${}^4I_{15/2}$	5282	0.315	17.907	0.006	340
	${}^4I_{13/2}$	7357	2.381	366.36	0.125	
	${}^4I_{11/2}$	9225	5.262	1596	0.543	
	${}^4I_{9/2}$	11232	1.747	956	0.326	

Для сравнения приведены времена жизни метастабильного состояния ${}^4F_{3/2}$ в некоторых кристаллах:

Таблица 2.6 – Полные времена жизни ${}^4F_{3/2}$ в некоторых кристаллах

Лазерные кристаллы	$Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$	$Nd^{3+}:YAlO_3$	NdP_5O_{14}	$NdSc_3(BO_3)_4$
Время жизни ${}^4F_{3/2}, \text{мкс}$	255	180	120	120

Из таблицы 2.6 видно, что полные времена жизни метастабильного состояния ${}^4F_{3/2}$ в других кристаллах меньше рассчитанного нами радиационного времени жизни для $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6\text{:Nd}$. В принципе, это обстоятельство благоприятствует достижению инверсии и порога лазерной генерации, но может уменьшить сечение усиления и, следовательно, коэффициент усиления после превышения порога. Отчасти полседнее может быть компенсировано за счёт ожидаемой анизотропии сечения усиления. Окончательный же вывод о перспективности использования данного кристалла в лазерах следует делать, сравнивая полное время жизни с полным временем жизни в других кристаллах, тем не менее, имеющемся в данный момент оборудование не позволяет провести измерение полного времени жизни.

Параметр X , который назван А. Каминским параметром «спектроскопического качества», как видно из рисунка 2.7, характеризует не качество лазерного кристалла как таковое, а, для случая иона неодима, распределение сил осцилляторов между лазерными переходами, стартующими

с одного и того же верхнего лазерного уровня. Большие значения X означают, что благоприятные условия для лазерного усиления/генерации имеют место для перехода в $I_{9/2}$. При уменьшении X силы осцилляторов, а, следовательно, и сечения вынужденного усиления, перераспределяются в пользу переходов в $I_{11/2}$ и $I_{13/2}$. При этом соотношение вероятностей переходов в $I_{11/2}$ и $I_{13/2}$ минимально в пределе X=0, то есть более благоприятные условия в этом случае имеют место для обоих указанных переходов, но нарастание вероятности перехода для $I_{13/2}$ будет чуть более сильным. Среди ранее исследованных кристаллов минимальное X было найдено для Nd:YAG, однако, разные источники приводят его значение в пределах от 0.384 до 0.54. Найденное нами значение для δ - BiB_3O_6 :Nd составляет 0.433 и лежит в пределах разброса данных для Nd:YAG. Таким образом, в исследованном кристалле, как следует ожидать, будут иметь место наиболее благоприятные условия генерации как для $I_{11/2}$, так и в особенности для $I_{13/2}$ среди всех известных кристаллических матриц, кроме YAG.

2.5 Выводы Главы 2.

Нами были проанализированы спектры поглощения $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6\text{:Nd}$ в спектральном диапазоне 11000–20500 см⁻¹. Были проанализированы f-f переходы с применением теории Джадда-Офельта, и получены соответствующие параметры для иона неодима в структуре орторомбического трибората висмута: $\Omega_2 = 6.3 \cdot 10^{-20}$ см², $\Omega_4 = 4.8 \cdot 10^{-20}$ см², и $\Omega_6 = 11.2 \cdot 10^{-20}$ см². Были рассчитаны силы переходов, коэффициенты ветвления, и определено радиационное время жизни возбуждённого уровня $^4F_{3/2}$ $\tau = 340$ мкс. Спектроскопические свойства кристалла $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6\text{:Nd}$ наиболее благоприятны для генерации лазерного излучения на $^4F_{3/2} - ^4I_{13/2}$ (1.3 мкм) переходе среди всех известных кристаллических матриц, кроме YAG.

Глава 3. Анализ спектральных свойств кристалла HoAl₃(BO₃)₄

3.1 Актуальность исследования

Бораты с общей формулой RAl₃(BO₃)₄ (R = Y, La-Lu), имеющие структуру хантита, обладают хорошей тепловой и химической стабильностью, имеют достаточно высокие нелинейные восприимчивости второго порядка и могут рассматриваться как полифункциональные материалы для создания устройств фотоники. Путём изоморфного замещения можно создать большое количество различных кристаллов с разными концентрациями примесных редкоземельных ионов, вплоть до 100%. Бораты семейства RE_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄ представляют интерес для исследования люминесценции, поскольку для некоторых из них показано, что они обладают сравнительно низким тушением люминесценции при увеличении концентрации редкоземельных элементов. Это означает, что потенциально возможно добиться сравнительно сильной люминесценции и не слишком высокого значения порога генерации в этом семействе кристаллов при высоких концентрациях редкой земли. В настоящей работе изучается кристалл HoAl₃(BO₃)₄, выращенный В.Л. Темеровым в ИФ СО РАН в рамках программы изучения хантитов разного химического состава. Ион гольмия является одним из известных лазерных ионов. Его свойства в кристалле YAl₃(BO₃)₄ при различной концентрации примесного иона уже изучались в работах других авторов. Был проведен анализ зависимости люминесцентных свойств от концентрации примесного иона [4]. В этой работе наблюдалась и анализировалась только одна люминесцентная полоса в красной области на переходе ⁵F₅-⁵I₈. Отмечено слабое концентрационное тушение, а также влияние взаимодействия близкорасположенных ионов в активированных гольмием кристаллах даже при низкой температуре при высокой концентраций гольмия на распределение интенсивности внутри указанной полосы. Кроме того, кристаллы, активированные гольмием, рассматривались в качестве наиболее перспективных сред данного класса для использования в квантовых

вычислениях [9-11], поскольку изотоп Ho^{165} обладает максимальным ядерным спином ($7/2$) среди редкоземельных элементов, а ион гольмия в основном состоянии имеет максимальный полный угловой момент (8). В связи с этим в работе [3] был проведен анализ сверхтонкой структуры подуровней 12-и состояний иона гольмия в матрице $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при концентрации 1% , начиная от основного состояния $^5\text{I}_8$ и заканчивая возбужденным состоянием $^5\text{G}_6 + ^5\text{F}_1$ ($\sim 22000 \text{cm}^{-1}$), в широком диапазоне температур от 9 до 300 К. Однако спектральные свойства стехиометрического кристалла гольмий-алюминиевого хантита в настоящее время изучены недостаточно, в частности, отсутствует анализ Джадда-Офельта для кристаллов со структурой хантита с любой концентрацией гольмия. Данное исследование и является одной из целей данной работы. Анализ ДО позволяет предсказать, в частности, интегральные интенсивности переходов, наблюдавшихся в люминесценции. Еще одной целью является сравнение этих интенсивностей с экспериментальными спектрами, анализ и объяснение различий.

3.2. Обработка спектра поглощения

Спектр поглощения кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, был получен к.ф.-м.н. А.Сухачевым (ФМЯ, ИФ СО РАН) для двух основных ориентаций (рисунок 3.1).

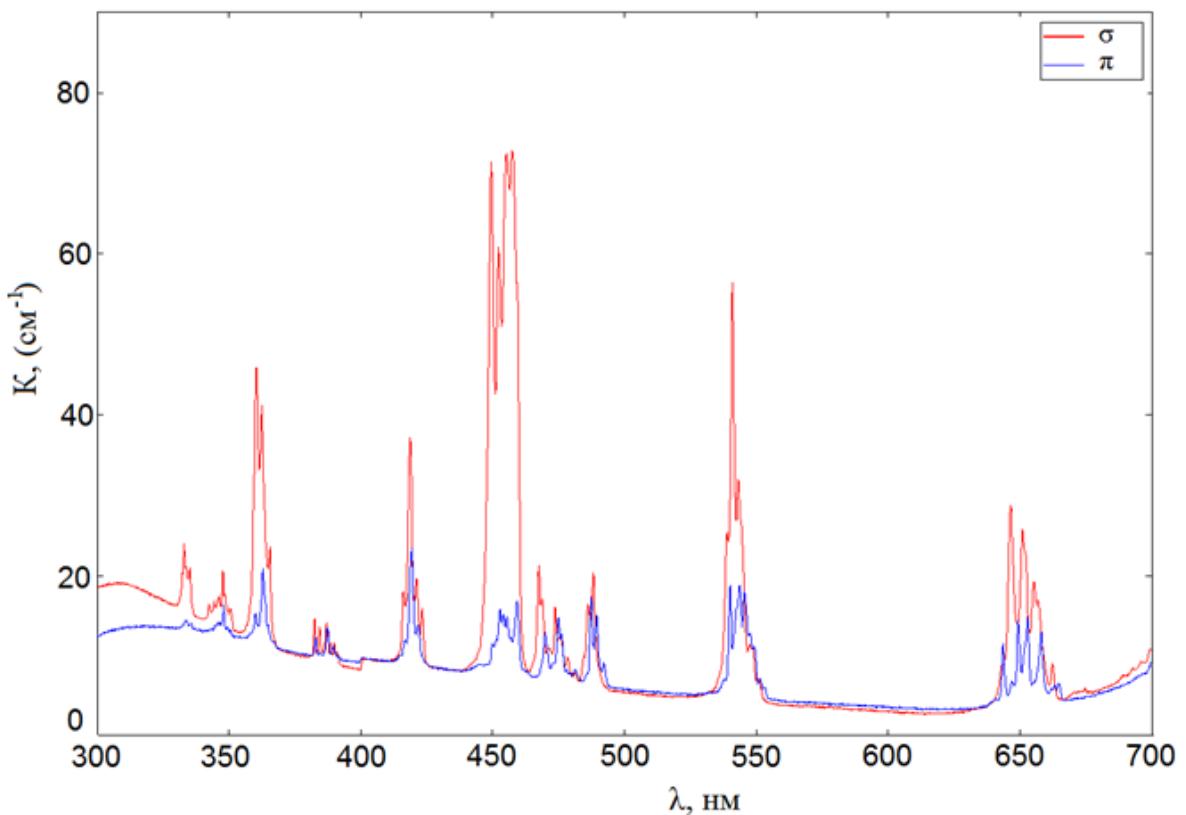


Рисунок 3.1 – Спектр поглощения кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, для двух основных ориентаций

После всех преобразований, идентичных описанным в предыдущей главе получим (рисунок 3.2):

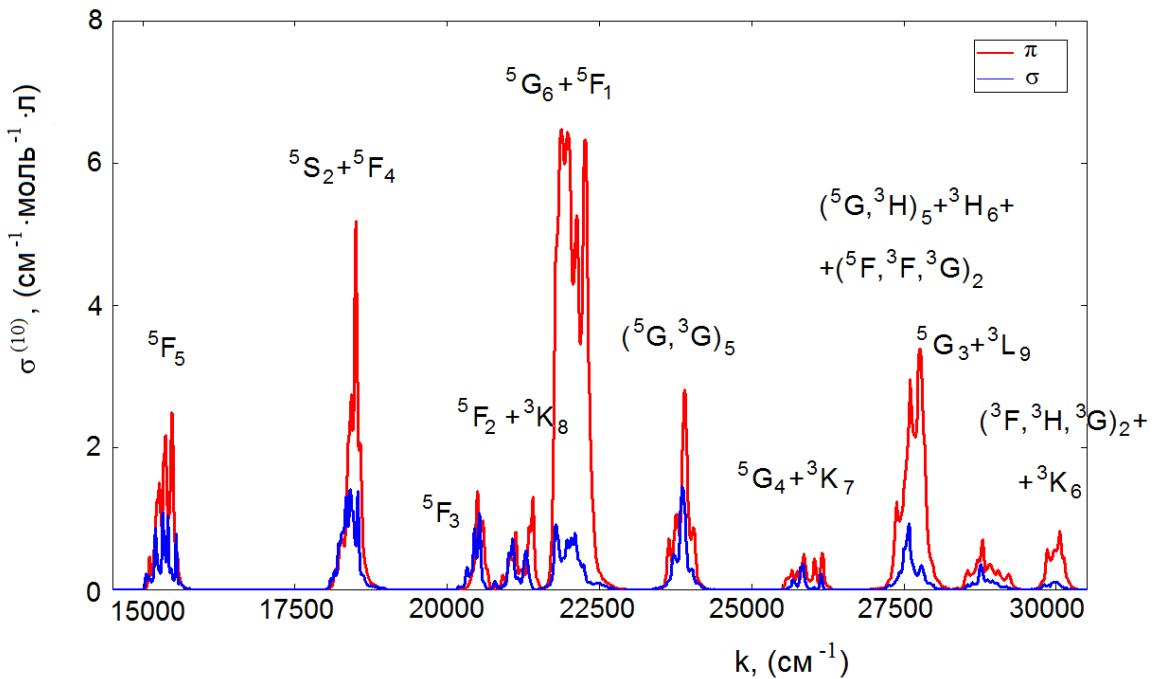


Рисунок 3.2 – Зависимость десятичной молярной экстинкции $\sigma^{(10)}$ иона голмия от волнового числа k в кристалле $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для двух основных ориентаций

В этих координатах интенсивность $I_{if} = \int \sigma^{(10)}(k) dk$ для каждого пика можно найти как площадь под кривой, для этого воспользуемся методом трапеций.

Показатель преломления алюмоборатов слабо зависит от ионов редких земель. Поскольку экспериментальные данные для исследуемого кристалла отсутствуют, воспользуемся приближением, использованным для анализа Джадда-Офельта кристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [86], т.е. возьмем n равным 1.75 во всем спектральном диапазоне с точностью $\pm 3\%$.

Дальше нам остается только подставить полученные значения для I_{if} и n в формулу (1.9) и вычислить f_{if} . Результат подставить в формулу (1.10), и мы получим величину силы перехода.

3.3 Расчет параметров Джадда-Офельта

Результаты вычислений описанных выше приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Сравнение рассчитанных теоретически сил переходов с их экспериментальными значениями

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

Погрешность в данном кристалле составила $\delta = 0.094$, что является приемлемым для метода Джадда-Офельта.

Вычисленные параметры Джадда-Офельта Ω_t для иона гольмия в структуре алюмобората и других кристаллов и стёкол приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Сравнение параметров интенсивности Ω_λ в разных средах

Соединение	$\Omega_2, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_4, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_6, 10^{-20} \text{ см}^2$
HoAlBO	3.7	2.7	2.1
Ho: LiTaO ₃	12.6	6.1	4.3
HoP ₅ O ₁₄		1.4	1.46
Ho: ZnF ₂ -CdF	0.8	2.6	2
Ho: InF ₃ -ZnF ₂ -SrF ₂	1.37	2.35	2.22
Ho:Li ₂ O-K ₂ O-BaO-Bi ₂ O ₃ -TeO ₂	4.37	1.91	1.45
Ho: PbO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	5.83	17.15	26.5
Ho: LaF ₅	1.16	1.38	0.88
Ho: YAlO ₈	1.82	2.38	1.53

Используя метод Джадда-Офельта и полученные параметры Ω_λ можно рассчитать силы и коэффициенты ветвления для некоторых других переходов, например, для переходов, участвующих в люминесценции (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Коэффициенты ветвления, вероятности $A_{IF} = \frac{64\pi^4 e^2 k_{IF}^3 n}{3h g_I} S_{IF}$

и силы переходов участвующих в люминесценции при возбуждении на длине волны 457.9 нм.

Переход	$k_{IF}, \text{см}^{-1}$	$S_{IF}, 10^{-20} \text{см}^2$	β_{i-f}	$A, \text{с}^{-1}$
${}^5G_6 - {}^3K_8$	850	0.562	$4.1 \cdot 10^{-6}$	0.04
${}^5G_6 - {}^5F_2$	1150	0.311	$5.7 \cdot 10^{-6}$	0.06
${}^5G_6 - {}^5F_3$	1600	0.517	$2.5 \cdot 10^{-5}$	0.25
${}^5G_6 - {}^5F_4, {}^5S_2$	3700	2.751	$1.6 \cdot 10^{-3}$	16.6
${}^5G_6 - {}^5F_5$	6700	5.26	0.019	189.49
${}^5G_6 - {}^5I_4$	8950	0.005	$4.6 \cdot 10^{-5}$	0.46
${}^5G_6 - {}^5I_5$	11000	0.172	$2.7 \cdot 10^{-3}$	27.19
${}^5G_6 - {}^5I_6$	13550	0.492	0.015	144.96
${}^5G_6 - {}^5I_7$	17050	1.223	0.073	721.83
${}^5G_6 - {}^5I_8$	22150	6.792	0.889	$8.8 \cdot 10^3$
${}^3K_8 - {}^5F_2$	250	0.001	$3.0 \cdot 10^{-9}$	$1.49 \cdot 10^{-6}$
${}^3K_8 - {}^5F_3$	750	0.013	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$4.99 \cdot 10^{-4}$
${}^3K_8 - {}^5F_4, {}^5S_2$	2850	0.023	$9.7 \cdot 10^{-5}$	0.05
${}^3K_8 - {}^5F_5$	5850	0.112	$4.1 \cdot 10^{-3}$	2.04
${}^3K_8 - {}^5I_4$	8100	0.015	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.71
${}^3K_8 - {}^5I_5$	10150	0.01	$1.9 \cdot 10^{-3}$	0.92
${}^3K_8 - {}^5I_6$	12700	0.062	0.023	11.52
${}^3K_8 - {}^5I_7$	16200	0.105	0.083	40.47
${}^3K_8 - {}^5I_8$	21250	0.501	0.886	435.37
${}^5F_4, {}^5S_2 - {}^5F_5$	3000	1.016	$1.236 \cdot 10^{-3}$	3.05
${}^5F_4, {}^5S_2 - {}^5I_4$	5250	1.277	$8.323 \cdot 10^{-3}$	20.27
${}^5F_4, {}^5S_2 - {}^5I_5$	7300	1.582	0.028	67.57
${}^5F_4, {}^5S_2 - {}^5I_6$	9850	1.442	0.062	151.53
${}^5F_4, {}^5S_2 - {}^5I_7$	13350	1.472	0.158	384.75
${}^5F_4, {}^5S_2 - {}^5I_8$	18450	2.626	0.743	$1.8 \cdot 10^3$
${}^5F_5 - {}^5I_4$	2250	0.017	$1.753 \cdot 10^{-5}$	0.03
${}^5F_5 - {}^5I_5$	4300	0.447	$3.174 \cdot 10^{-3}$	4.97
${}^5F_5 - {}^5I_6$	6850	1.421	0.041	63.86
${}^5F_5 - {}^5I_7$	10350	1.874	0.186	290.87
${}^5F_5 - {}^5I_8$	15400	2.358	0.77	$1.2 \cdot 10^3$

3.4 Обработка спектра люминесценции

Был измерен спектр люминесценции $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Рисунок 3.3) при возбуждении излучением на длине волны 457.9 нм, для которого коэффициент поглощения на переходе на уровень ${}^5\text{G}_6$ (Рисунок 3.4) близок к максимуму для этого перехода.

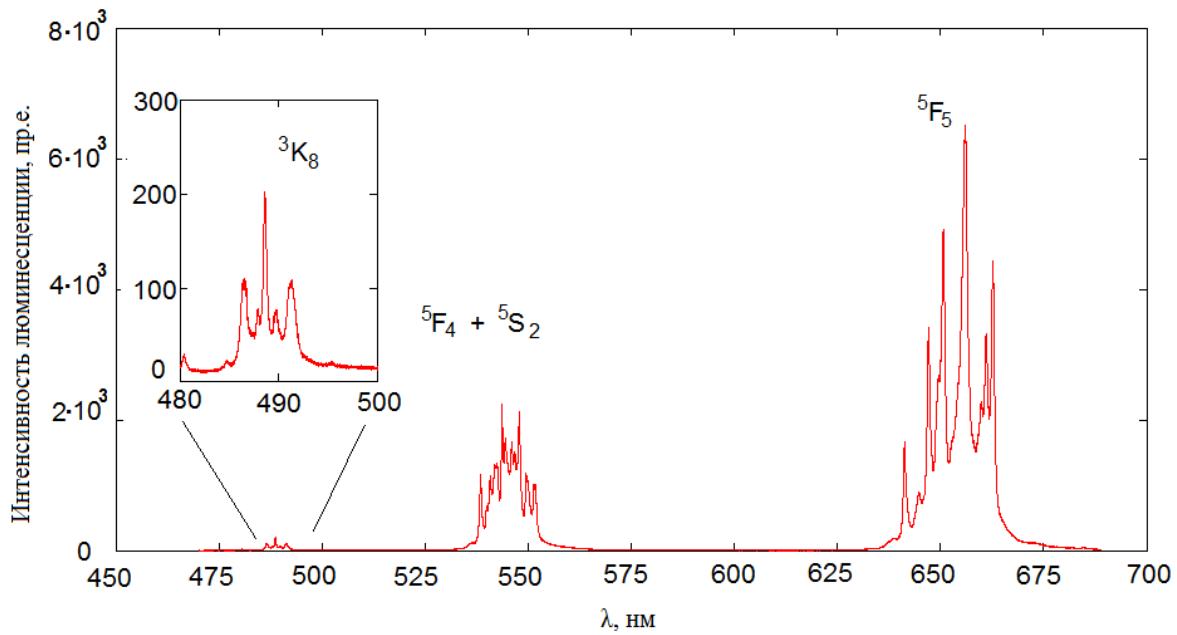


Рисунок 3.3 – Спектр люминесценции $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при возбуждении на 457.9 нм.

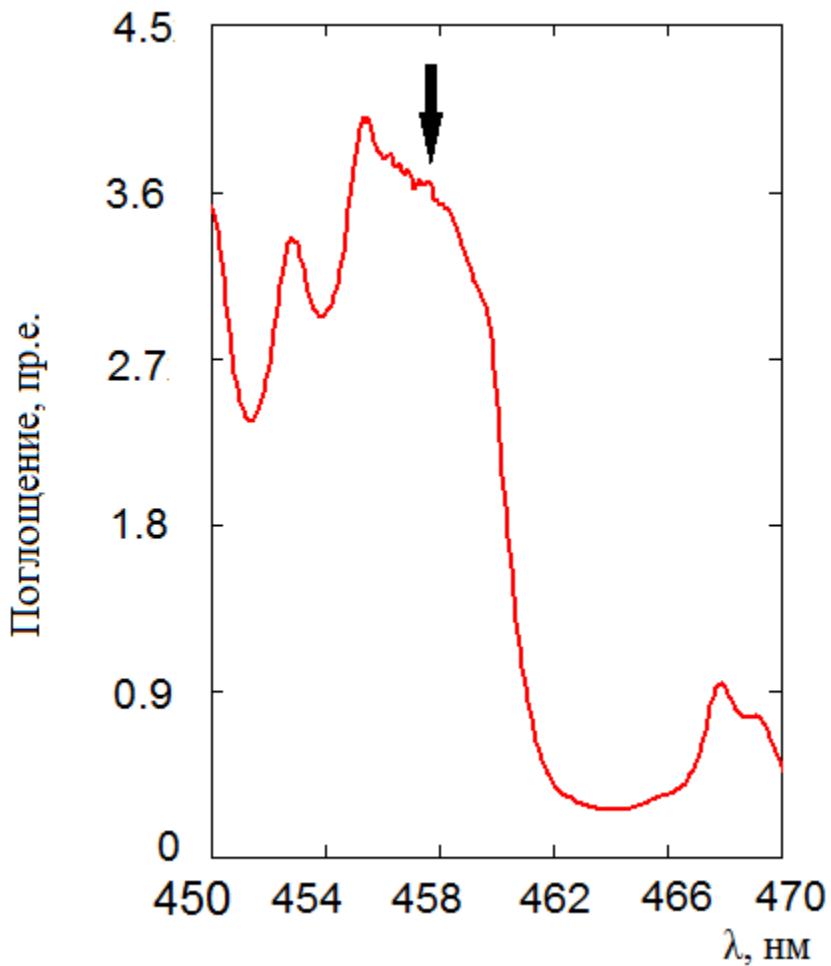


Рисунок 3.4 – Спектр поглощения для σ -поляризации для кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в области длины волны накачки.

В пределах рабочего диапазона спектрометра Т64000 при указанной выше длине волны возбуждения в спектре люминесценции наблюдаются три полосы. Полоса с максимальной интегральной интенсивностью соответствует переходу из $^5\text{F}_5$ в основное состояние $^5\text{I}_8$, следующая по величине полоса соответствует переходу из двух уровней с одинаковой энергией $^5\text{F}_4$ и $^5\text{S}_2$, а самая слабая полоса соответствует переходу из $^3\text{K}_8$. На Рисунке 3.5 спектр люминесценции представлен в сравнении с сигма-компонентой спектра поглощения; на этом рисунке хорошо видно перераспределение интенсивностей компонент расщепления кристаллическим полем в люминесценции по сравнению с поглощением.

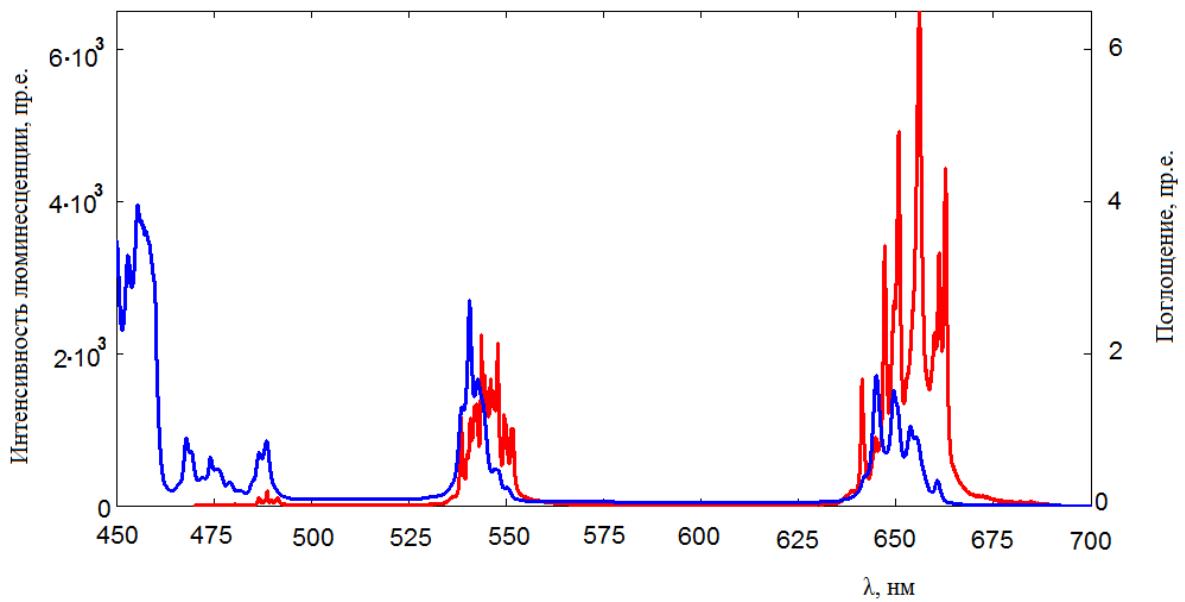


Рисунок 3.5 – Сравнение спектра люминесценции $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при возбуждении на 457.9 нм (красный) и спектра поглощения для σ -поляризации (синий).

Участвующие в цикле "возбуждение - люминесценция" уровни трёхвалентного гольмия приведены схеме уровней (Рисунок 3.6).

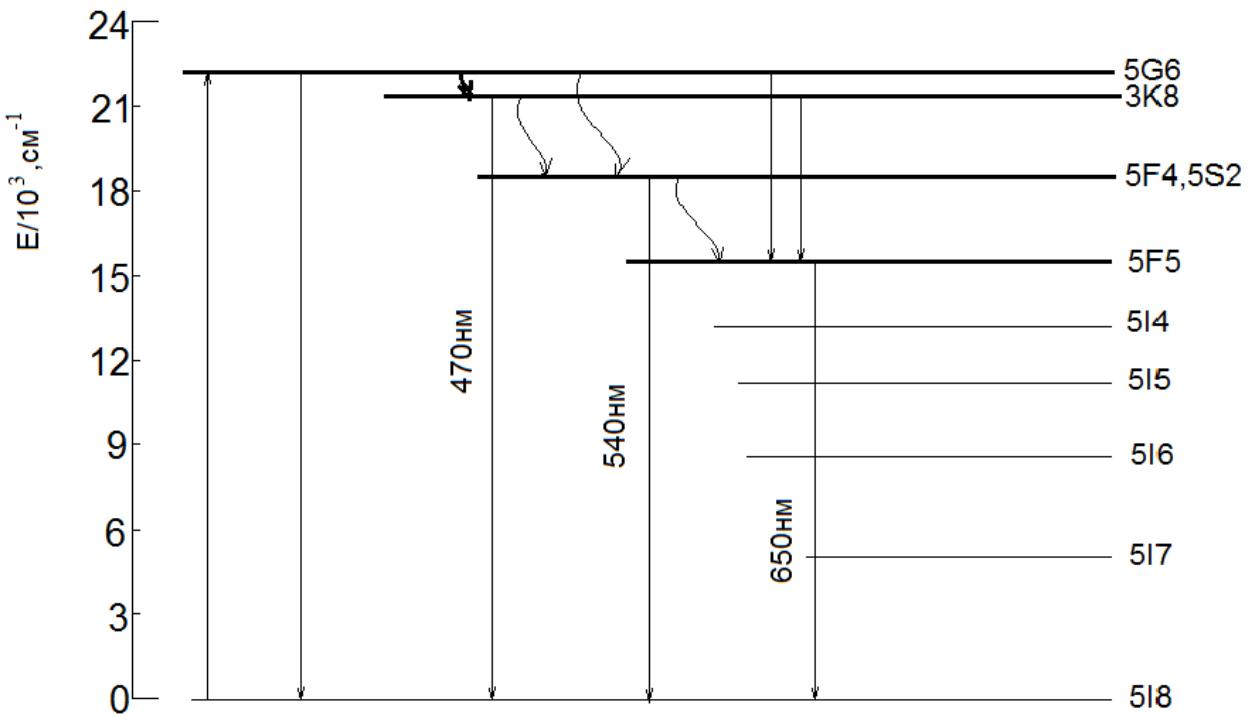


Рисунок 3.6 – Схема уровней (численные значения соответствуют данным по положению уровней, найденным экспериментально в иттрий-алюминиевом гранате [87]

Измерив площадь под каждым пиком, найдем относительную интегральную интенсивность каждого перехода. Следует отметить, что согласно как измеренным спектрам поглощения, так и расчёту по ДО максимальная сила перехода соответствует ${}^5F_4, {}^5S_2 - {}^5I_8$, в то время как экспериментально наблюдаемая максимальная интенсивность люминесценции соответствует переходу из 5F_5 в основное состояние 5I_8 . Поскольку все наблюдаемые линии люминесценции соответствуют переходам из разных состояний в одно и то же основное состояние, то для более детального анализа мы вычислили населённости возбужденных состояний. Заметим, что при учёте одних только излучательных переходов согласие с экспериментом является неудовлетворительным. Поэтому в дальнейшем мы изложим результаты, полученные с учётом безызлучательных переходов, которые как можно ожидать из схемы уровней гольмия, не будут пренебрежимо малыми. Данные

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

3.5 Теоретический расчет интегральных интенсивностей

Теоретически интегральную интенсивность перехода $i - f$ можно оценить:

$$I_{if} \sim N_i \cdot A_{i-f}, \quad (3.1)$$

где N_i населенность начального уровня i ;

A_{i-f} вероятность перехода люминесценции из i в f .

Межмультиплетный коэффициент ветвления люминесценции представляет собой безразмерную величину, характеризующую распределение полной интенсивности люминесценции с данного начального уровня между всеми возможными каналами излучательной релаксации этого уровня.

Для того, чтобы определить населенности уровней, составим систему кинетических уравнений. Если учитываются исключительно излучательные переходы, то для системы уровней иона гольмия при возбуждении, подобном условиям нашего эксперимента, эта система имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_{5G6}}{dt} = W_p N_{5I8} - \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6}} \\ \frac{dN_{3K8}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-3K8}} - \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8}} \\ \frac{dN_{5F4,5S2}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5F4,5S2}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5F4,5S2}} - \frac{N_{5F4,5S2}}{\tau_{5F4,5S2}} \\ \frac{dN_{5F5}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5F5}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5F5}} + \frac{N_{5F4,5S2}}{\tau_{5F4,5S2-5F5}} - \frac{N_{5F5}}{\tau_{5F5}} \\ \frac{dN_{5I8}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5I8}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5I8}} + \frac{N_{5F4}}{\tau_{5F4-5I8}} + \frac{N_{5S2}}{\tau_{5S2-5I8}} + \frac{N_{5F5}}{\tau_{5F5-5I8}} - W_p N_{5I8} \end{array} \right. , \quad (3.2)$$

где $\tau_{i-f} = \frac{1}{A_{i-f}}$, а τ_i радиационное время жизни уровня i , W_p - вероятность перехода из основного состояния в возбуждаемый уровень 5G_6 под действием накачки.

Поскольку для примесных ионов в диэлектрических кристаллах важную роль играют процессы безызлучательной релаксации, то имеет смысл учесть их в уравнениях:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_{5G6}}{dt} = W_p N_{5I8} - \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6}} - \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-3K8}} - \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5F4,5S2}} \\ \frac{dN_{3K8}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-3K8}} - \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8}} + \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-3K8}} - \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5F4,5S2}} \\ \frac{dN_{5F4,5S2}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5F4,5S2}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5F4,5S2}} - \frac{N_{5F4,5S2}}{\tau_{5F4,5S2}} + \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5F4,5S2}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5F4,5S2}} - \frac{N_{5F4,5S2}}{\tau_{5F4,5S2-5F5}}, (3.3) \\ \frac{dN_{5F5}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5F5}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5F5}} + \frac{N_{5F4,5S2}}{\tau_{5F4,5S2-5F5}} - \frac{N_{5F5}}{\tau_{5F5}} + \frac{N_{5F4,5S2}}{\tau_{5F4,5S2-5F5}} \\ \frac{dN_{5I8}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5I8}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5I8}} + \frac{N_{5F4}}{\tau_{5F4-5I8}} + \frac{N_{5S2}}{\tau_{5S2-5I8}} + \frac{N_{5F5}}{\tau_{5F5-5I8}} - W_p N_{5I8} \end{array} \right.$$

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

Безызлучательные переходы в твердых телах определяются взаимодействием двух типов: электрон-фононное взаимодействие, обусловливающее перенос энергии между различными состояниями одной частицы; и взаимодействие между активными частицами, приводящее к переносу энергии между различными примесными центрами.

Хотя разные фононы могут вносить вклад в вероятность безызлучательного перехода, для различных ионов в различных матрицах наблюдается прекрасное соответствие скорости релаксации значению высокочастотной границы колебаний.

Зависимости вероятности многофононной релаксации оптических возбуждений ионов в разных типах оптических стёкол [88] представлены на рисунке 3.6. Несмотря на то, что эти данные соответствуют стёклам, мы будем использовать их в дальнейшем, на этапе определения вероятностей безызлучательной релаксации, для оценки порядка величины времен

безызлучательной релаксации и задания, таким образом, начальных значений для процедуры оптимизации параметров кинетических уравнений для населённостей возбуждённых состояний. Различие между кристаллами и стёклами, как мы полагаем, будет достаточно малым, поскольку главную роль в определении безызлучательных времён играет высокочастотная граница колебаний.

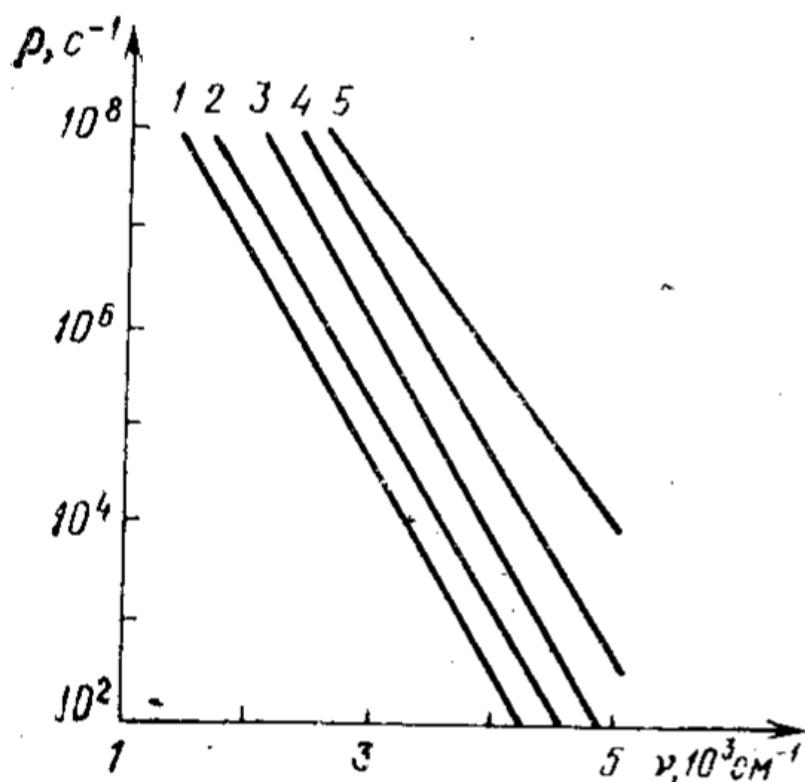


Рисунок 3.7 – Зависимости вероятности многофононной релаксации ионов TH^{3+} от величины энергетического зазора. Виды стекла: 1 теллуритное, 2 - германатное, 3 силикатное, 4 фосфатное, 5 боратное [88].

Если предположить, что мощность накачки недостаточна для существенного изменения населённости основного состояния, то последнюю можно принять равной единице. Тогда система уравнений упрощается. Стационарное решение системы (3.3) в этом приближении имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{5G6} = \frac{W_p}{\frac{1}{\tau_{5G6}} + \frac{1}{\tau_{5G6-3K8}} + \frac{1}{\tau_{5G6-5F4,5S2}}} \\ N_{3K8} = N_{5G6} \cdot \left(\frac{1}{\tau_{5G6-3K8}} + \frac{1}{\tau_{5G6-3K8}} \right) / \left(\frac{1}{\tau_{3K8-5F4,5S2}} + \frac{1}{\tau_{3K8}} \right) \\ N_{5F4,5S2} = \left(N_{5G6} \cdot \left(\frac{1}{\tau_{5G6-5F4,5S2}} + \frac{1}{\tau_{5G6-5F4,5S2}} \right) + N_{3K8} \cdot \left(\frac{1}{\tau_{3K8-5F4,5S2}} + \frac{1}{\tau_{3K8-5F4,5S2}} \right) \right) / \left(\frac{1}{\tau_{5F4,5S2}} + \frac{1}{\tau_{5F4,5S2-5F5}} \right) \\ N_{5F5} = \left(N_{5G6} \cdot \frac{1}{\tau_{5G6-5F5}} + N_{3K8} \cdot \frac{1}{\tau_{3K8-5F5}} + N_{5F4,5S2} \cdot \left(\frac{1}{\tau_{5F4,5S2-5F5}} + \frac{1}{\tau_{5F4,5S2-5F5}} \right) \right) / \left(\frac{1}{\tau_{5F5}} \right) \end{array} \right. , \quad (3.4)$$

τ_{i-f} и τ_i найдем с помощью теории Джадда-Офельта, а τ'_{i-f} рассчитаем феноменологически.

На первом этапе рассчитаем населенности без учета безызлучательной релаксации; соответствующие им нормированные интегральные интенсивности приведены в таблице 3.6. Заметим, что в этом случае нормированная интегральная интенсивность для перехода из 3K_8 в 100 раз меньше наблюдаемой в эксперименте. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных и расчётных интенсивностей люминесценции, рассчитываемое по формуле

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (x_i - \bar{x})^2}, \quad (3.5)$$

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

С учетом малого энергетического зазора между уровнем накачки 5G_6 и этим уровнем 3K_8 $\Delta E = 850 \text{ см}^{-1}$ логично предположить, что вероятность безызлучательной релаксации между этими двумя уровнями будет достаточно высокой. Для того, чтобы нормированная интегральная интенсивность для перехода из 3K_8 совпадала с экспериментальной, необходимо взять $\tau'_{5G6-3K8} = 0.4 \text{ сек}$. При добавлении этого одного параметра безызлучательной релаксации среднеквадратичное отклонение улучшается и составляет $\sim 1 \cdot 10^{-2}$. Это отклонение связано с тем, что отношение нормированной интегральной интенсивности перехода из 5F_5 к интенсивности перехода из ${}^5F_4, {}^5S_2$ согласно

расчёту равно 2.35, в то время как экспериментальное значение составляет 2.21. Можно попытаться разрешить это несоответствие за счет расширения модели безызлучательной релаксации путём введения канала такой релаксации на переходе ${}^3K_8 - {}^5F_4, {}^5S_2$ с соответствующим временем $\tau_{3K8-5F4,5S2}$. Чтобы $\tau_{3K8-5F4,5S2}$ давало ощутимый вклад, оно должно быть близким ко времени излучательного перехода $\tau_{3K8-5F4,5S2}$ или меньше. Тем не менее, поскольку энергетический зазор для этих уровней $\Delta E = 2850 \text{ см}^{-1}$ на 2 тысячи обратных сантиметров больше чем между 5G_6 и 3K_8 , следует предполагать, что время безызлучательного перехода $\tau_{3K8-5F4,5S2}$ будет больше на 2-3 порядка (рис.3.7.). С учетом того, что $\tau_{3K8-5F4,5S2} \leq \tau_{3K8-5F4,5S2}$ получаем, что $\tau_{5G6-3K8}$ должно быть меньше $1 \cdot 10^{-4}$ секунды. Поскольку излучательное время жизни для уровня 5G_6 равно $1 \cdot 10^{-4}$ секунды, то этот уровень практически полностью безызлучательно расселяется в 3K_8 . Это означает, что при учёте безызлучательных каналов релаксации излучательные каналы заселения уровней ${}^5F_4, {}^5S_2$ и 5F_5 с уровня 5G_6 не играют существенной роли в формировании населенностей этих уровней. Кроме того, так как время излучательного перехода из 3K_8 в основное состояние существенно меньше, чем время излучательного перехода в ${}^5F_4, {}^5S_2$, то в таком случае нормированная интегральная интенсивность для перехода из 3K_8 была бы наибольшей по сравнению с интенсивностью других полос. Чтобы получить экспериментально наблюдаемое соотношение между нормированной интегральной интенсивностью перехода из ${}^5F_4, {}^5S_2$ и интенсивностью перехода из 3K_8 необходимо взять время безызлучательного перехода $\tau_{3K8-5F4,5S2} \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$ секунды, соответственно $\tau_{5G6-3K8} \sim 10^{-7}$. В свою очередь, чтобы отношение нормированной интегральной интенсивности перехода из 5F_5 к интенсивности перехода из ${}^5F_4, {}^5S_2$ для теоретических значений соответствовало экспериментальным данным возьмем $\tau_{5F4,5S2-5F5} \approx 1.9 \cdot 10^{-4}$. Энергетический зазор между ${}^5F_4, {}^5S_2$ и 5F_5 $\Delta E = 3000 \text{ см}^{-1}$, а зазор между 3K_8 и ${}^5F_4, {}^5S_2$ 2850 см^{-1} ,

следовательно $\tau_{5F4,5S2-5F5}$ и $\tau_{3K8-5F4,5S2}$ должны отличаться максимум на один порядок, что у нас и получилось. Отметим также, что поскольку энергетический зазор между 5G_6 и $^5F_4, ^5S_2$ составляет 3700 см^{-1} , то $\tau_{5G6-5F4,5S2}$ должно быть на 1-2 порядка больше чем $\tau_{5F4,5S2-5F5}$ и $\tau_{3K8-5F4,5S2}$, тем не менее, это много больше чем $\tau_{5G6-3K8}$, и следовательно оно не будет влиять на распределение интенсивностей.

Результаты расчетов приведены в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Сравнение излучательных (τ_{i-f}) и безызлучательных τ_{i-f} времён релаксации отдельных переходов и полного времени жизни уровней τ_i иона гольмия в кристалле $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Переход	Энергетический зазор $\Delta E, \text{см}^{-1}$	τ_{i-f} , сек	τ_{i-f} , сек	τ_i , сек
$5G6 \rightarrow$				$1.01 \cdot 10^{-4}$
$3K8$	850	24.39	$\ll \tau_i (\sim 10^{-7})$	
$5F4,5S2$	3700	0.06	$\gg \tau_{5G6-3K8} (\sim 10^{-4})$	
$5F5$	6700	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$\gg \tau_{i-f}$	
$5I8$	22150	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$\gg \tau_{i-f}$	
$3K8 \rightarrow$				$2.04 \cdot 10^{-3}$
$5F4,5S2$	2850	20.8	$\approx 2.5 \cdot 10^{-5}$	
$5F5$	5850	0.49	$\gg \tau_{i-f}$	
$5I8$	21250	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$\gg \tau_{i-f}$	
$5F4,5S2 \rightarrow$				$4.10 \cdot 10^{-4}$
$5F5$	3000	0.33	$\approx 1.9 \cdot 10^{-4}$	
$5I8$	18450	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$\gg \tau_{i-f}$	
$5F5 \rightarrow$				$6.39 \cdot 10^{-4}$
$5I8$	15400	$8.30 \cdot 10^{-4}$	$\gg \tau_{i-f}$	

Таблица 3.5 – Населенности уровней иона гольмия при возбуждении на 457.9 нм с вероятностью W_p (населённость основного состояния принята за 1, безызлучательная релаксация учтена).

Уровень	Населенность
5G6	$W_p \cdot 10^{-7}$
3K8	$W_p \cdot 9.8 \cdot 10^{-6}$
5F4,5S2	$W_p \cdot 4.8 \cdot 10^{-5}$
5F5	$W_p \cdot 2.0 \cdot 10^{-4}$

Как отмечалось выше W_p - вероятность перехода из основного состояния в возбуждаемый уровень 5G_6 под действием накачки. Для сравнения в таблице 3.6 представлены значения нормированных интегральных интенсивностей люминесценции, полученных экспериментально и рассчитанных теоретически (уравнение (3.1)).

Таблица 3.6 – Интегральная интенсивность люминесценции

Переход $\rightarrow 5I_8$	Нормированная интегральная интенсивность			Средне- квадратичное отклонение, δ	
	теоретическая		экспериментальная		
	Без учета безызлучательных переходов	С учетом безызлучательных переходов			
3K8	0.0002	0.010	0.011	$1.5 \cdot 10^{-3}$	
5F4,5S2	0.298	0.306	0.308		
5F5	0.701	0.683	0.681		

Таким образом, по результатам проведённого моделирования можно получить следующую картину процессов, приводящих к наблюдаемому распределению интенсивностей люминесценции. После накачки на уровень 5G_6 происходит быстрая безызлучательная релаксация на уровень 3K_8 ($\tau_{5G6 \rightarrow 3K8} \sim 10^{-1}$

⁷), после чего ${}^3\text{K}_8$ слабо люминесцирует ($\tau_{3\text{K}8-5I_8} = 2.3 \cdot 10^{-3}$) и при этом быстро безызлучательно расселяется в пару уровней с одинаковой энергией ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2$ ($\tau_{3\text{K}8-5F_4,5S_2} \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$), затем эта пара уровней люминесцирует примерно на порядок быстрее ($\tau_{5F_4,5S_2-5I_8} = 5.5 \cdot 10^{-4}$) и безызлучательно расселяется в уровень ${}^5\text{F}_5$ ($\tau_{5F_4,5S_2-5F_5} \approx 1.9 \cdot 10^{-4}$). Поскольку время люминесценции из ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2$ больше чем время безызлучательной релаксации, то большая часть населения успевает безызлучательно перераспределиться в ${}^5\text{F}_5$, и в результате люминесценция с него получается самой высокой. Таким образом, получается, что излучательные каналы перераспределения населения между возбуждёнными состояниями в рассматриваемом кристалле не играют роли.

Полученные нами результаты позволяют также понять причину различия спектров люминесценции гольмия в данном кристалле при накачке на 457.9 нм и в эльпасолите Rb_2KHfF_6 [89] при накачке на 355 нм, в частности слабую люминесценцию с уровня ${}^5\text{F}_5$ во втором кристалле. Согласно [89], в спектре эльпасолита наблюдается сильная люминесценция с пары уровней ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2$, однако люминесценция с уровня ${}^5\text{F}_5$ крайне слабая. Можно предположить, что в эльпасолите безызлучательная релаксация будет слабее, тем не менее в исследуемом кристалле $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ даже без учета безызлучательной релаксации получается, что люминесценция с уровня ${}^5\text{F}_5$ в два с лишним раза больше люминесценции уровней ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2$. Таким образом, указанное выше отличие объясняется, как и следует предполагать, различием вероятностей безызлучательных переходов в сравниваемых кристаллах, в частности, доминированием безызлучательных каналов заселения ${}^5\text{F}_5$ в кристалле $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\tau_{5G_6-5F_5} = 5.3 \cdot 10^{-3}$) при накачке на 457.9 нм и незначительным вкладом этих каналов в эльпасолите при накачке 355 нм.

3.6 Выводы Главы 3

Нами были проанализированы спектры поглощения и рассчитаны параметры Джадда-Офельта для иона гольмия в структуре алюмобората гольмия: $\Omega_2 = 3.7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 2.7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, и $\Omega_6 = 2.1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. Также были вычислены радиационные времена жизни и коэффициенты ветвления для уровней, участвующих в люминесценции. Был получен экспериментальный спектр люминесценции при возбуждении излучением на длине волны 457.9 нм, и проведено сравнение экспериментальных и теоретических интегральных интенсивностей. Отличное согласие получено при введении феноменологических параметров, учитывающих безызлучательную релаксацию между возбуждёнными состояниями. Полученные в процессе оптимизации значения времён безызлучательной релаксации находятся в разумном согласии с теорией безызлучательных переходов.

Глава 4. Апконверсионные свойства кристаллов CsScF₄ активированных эрбием и иттербием

4.1 Актуальность исследования

Исследование новых материалов для апконверсии инфракрасного излучения в видимое в настоящее время привлекает большое внимание из-за возможностей применения в биологической визуализации, фотогальванике, твердотельных лазерах и т.д. [7-8, 63, 90-99]. Кристаллические матрицы для апконверсионных ионов на основе оксидов, как правило, дают хорошее качество кристаллической структуры, однако, вероятности безызлучательных переходов в оксидах обычно высоки, что приводит к чрезмерным потерям мощности накачки. Например, при исследовании апконверсии кристалла YAl(BO₃)₄:Tm,Yb [100] было зафиксировано увеличение температуры кристалла на несколько десятков градусов при накачке на 980 нм для образцов с концентрацией Yb 20%. Фторидные матрицы обладают неплохой температурной, оптической и химической стабильностью, а также относительно низким порогом энергии фононов, то есть низкой максимальной частотой колебаний решётки в твердом теле (согласно модели Дебая). Благодаря последней особенности, они обычно демонстрируют меньшие безызлучательные потери. Среди фторидов, гексагональный β -NaYF₄(NYF) считается наиболее эффективной матрицей для апконверсионных ионов Er и Yb [9-11,71]. Недавно был проведен ряд исследований по получению апконверсионной люминесценции в нанокристаллах скандий-содержащих фторидов [101-105]. Несмотря на относительно малый ионный радиус скандия по отношению к иттрию (также как и к эрбию, иттербию и другим редкоземельным ионам), было показано на примере европия, что ионы редких земель занимают позиции скандия [105]. Представляет интерес изучение свойств кристаллической структуры апконверсионной фторидной матрицы, подобной Na_xScF_{3+x}, но с использованием ионов с большим радиусом вместо

Na. Нами были исследованы объемные кристаллы CsScF₄(CSF) активированные либо само-апконверсионными ионами Er, либо Er/Yb парой апконверсионных ионов.

Материалы, активированные ионами эрбия Er³⁺(рисунок 4.1), находят применение в различных оптико-электронных устройствах. Материалы, активированные Er³⁺, обладают хорошими апконверсионными свойствами, что позволяет использовать их в качестве активных сред в апконверсионных лазерах, а также в различных оптико-электронных устройствах на основе апконверсионного преобразования инфракрасного (ИК) излучения в излучение видимой области спектра.

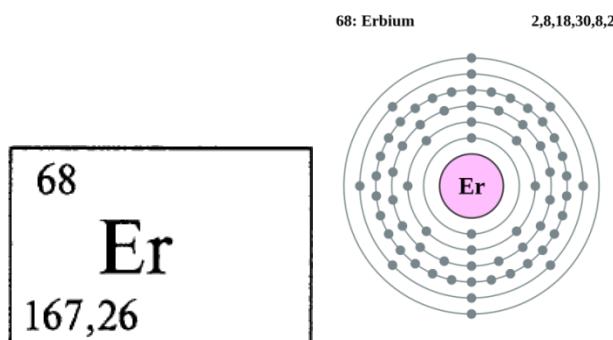


Рисунок 4.1 – Электронная оболочка 068 Erbium

Переход $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ внутри 4f-оболочки этих ионов, соответствующий длине волны в области 1.54 мкм, находится в минимуме поглощения основанных на кварце оптоволоконных систем. Поскольку инфракрасная (ИК) люминесценция в области 1.54 мкм возникает из-за переходов в 4f-оболочке, которая эффективно экранируется внешними заполненными оболочками, взаимодействие иона эрбия с окружающей матрицей ослаблено.

Ионы Er³⁺ в кристаллах обладают богатым набором энергетических уровней с несколькими лазерными переходами и каналами безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения. Хорошими сенсибилизаторами для Er³⁺ в различных матрицах являются ионы Cr³⁺, Ce³⁺ и Yb³⁺.

Однако для возбуждения лазерными диодами наиболее удобным сенсибилизатором является ион Yb^{3+} , который обладает интенсивной полосой поглощения в области 0.9–1.0 мкм и каналом эффективной БПЭЭВ рабочим ионам Er^{3+} .

Ионы активаторы Er^{3+} являются центрами апконверсионной люминесценции, в то время как сенсибилизатор повышает эффективность апконверсионной люминесценции.

С учетом кулоновского взаимодействия уровни свободного иона Er^{3+} расщепляются на 17 подуровней, термов, энергетическое положение которых определяется полным орбитальным и спиновым моментами. Для иона эрбия основным является терм ^4I , энергетически удаленный от первого возбужденного терма (^4F) на 15000 см^{-1} .

Вклад спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению основного терма редкоземельного иона на 4 мультиплета со значениями полного углового момента ($^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{9/2}$).

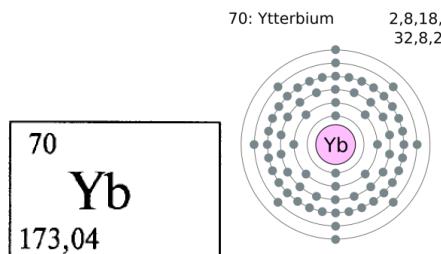


Рисунок 4.2 – Электронная оболочка 070 Ytterbium

В последнее время пристальное внимание исследователей обращено к кристаллам, активированным ионами Yb^{3+} (рисунок 4.2), поскольку они обладают рядом особенностей по сравнению с ионами других редкоземельных элементов. Их характеризуют:

- простая схема электронных уровней, исключающая эффекты кросс-релаксации, апконверсии и поглощения из возбужденного состояния;

- малый стоксов сдвиг (что особенно актуально при активации разупорядоченных кристаллов, теплофизические свойства которых уступают упорядоченным средам);
- возможность накачки широко используемыми диодами на основе полупроводниковых лазеров InGaAs или InAlGaAs, так как полоса поглощения иона Yb³⁺ находится в спектральном диапазоне 930–980 нм, перекрывающимся с диапазоном излучения указанных выше лазерных диодов (0.9-1.1 мкм). Использование кристаллов с разупорядоченной кристаллической решеткой, активированных ионами Yb³⁺, является перспективным для создания новых лазерных сред, а исследования спектральных характеристик ионов Yb³⁺ в различных разупорядоченных матрицах позволяют определить механизмы флуоресценции в этих средах.

Сам Yb³⁺ люминесцирует только в ИК области, и апконверсия в нём невозможна. Однако наличие у него поглощения на 980 нм с сечением поглощения, как правило, более высоким чем у эрбия, обеспечивает эффективное поглощение ИК излучения, после чего эти ионы передают возбуждение Er³⁺, в результате чего Er³⁺ люминесцирует в ИК и видимой области.

4.2 Экспериментальные измерения

Перовскитоподобные кристаллы CSF активированные Er и Yb были получены Вороновым В.Н. методом Бридгмэна – Стокбарджера при температуре 900 °С. Исходными материалами были CsF, ScF₃, ErF₃ и YbF₃ спектральной чистоты. Чтобы получить кристаллы CSF:Er, 5 ат.% Er были добавлены к начальной смеси, а рост CSF:Er, Yb, кристаллов был выполнен из смеси, содержащей 0,5 ат. % Er и 5 ат.% Yb. Рост был проведен в запаянных платиновых ампулах. Температурный градиент внутри обогревателя был 30 К/см, а скорость вытяжки 0.8 мм в час. При температуре синтеза CSF кристалл принадлежит к тетрагональной симметрии пространственной группы *P4/mmm*

[106]. В результате охлаждения образца до комнатной температуры произошла серия последовательных фазовых переходов ($P4/mmm$ – $P4/mbm$ – $Pmmn$), которые в итоге привели к орторомбической кристаллической структуре, принадлежащей к пространственной группе $Pmmn$. Монокристаллы, полученные внутри платиновых ампул, имели типичный размер до 2 мм. Они были использованы для исследований апконверсии, в то время как образцы для XRD исследования были получены путем перемалывания монокристаллов.

Данные порошковой дифракции CSF:Er в широком 2θ диапазоне 5-140° для анализа Ритвелда были получены при комнатной температуре при помощи Bruker D8 ADVANCE порошкового дифрактометра (Cu- K_{α} излучение) и линейного VANTEC детектора. Размер шага 2θ составлял 0,016 °, а время подсчета 1 сек на шаг. Уточнение Ритвелда было выполнено с помощью программы TOPAS 4.2 [107].

Апконверсия возбуждалась с использованием лазерного диода ATC4000-980 InGaAs с перестраиваемой длиной волны и со спектральной шириной генерируемого излучения в около 4 нм во всему диапазону длин волн и мощности, используемых в измерениях. Спектральные измерения были сделаны с использованием спектрометра Ocean Optics HR4000. Мы провели два типа измерений с этими образцами: а) изучение зависимости спектров люминесценции от длины волны накачки, б) изучение зависимости спектров люминесценции от мощности накачки.

4.3 Результаты XRD

Все пики порошковой картины были проиндексированы орторомбической ячейкой ($Pmmn$) с параметрами, близкими к CSF [106]. Таким образом, эта кристаллическая структура была взята в качестве стартовой модели для уточнения Ритвельда. Так как уточненное значение объема ячеек CSF: Er $V = 435,35 (4)$ Å (таблица 4.1) больше, чем $V = 433,21 (4)$ Å чистого CSF, следовательно ион Er^{3+} с ионными радиусами IR (Er^{3+} , CN = 6) = 0,89 Å

[108] должна занимать позиции меньшего Sc^{3+} ($\text{IR}(\text{SC}^{3+}, \text{CN} = 6) = 0,745 \text{ \AA}$) вместо позиций большего Cs ($\text{IR}(\text{Cs}^+, \text{CN} = 8) = 1,74 \text{ \AA}$). Кроме того, замещение ионов Cs^+ ионами Er^{3+} должно было бы привести к появлению вакансий, которые не являются энергетически выгодным. Основываясь на том, что Er^{3+} занимает позиции Sc^{3+} была оценена концентрация x (Er^{3+}) = 1,7 (2)%. Это значение более чем в два раза меньше, чем ожидаемое 5%, однако было показано, что уточнение концентрации Er^{3+} приводит к ненулевым значениям. Окончательное уточнение было выполнено с использованием фиксированного значения концентрации $x(\text{Er}^{3+}) = 5\%$. Уточнение было стабильным и давало низкие значения R-факторов (таблица 4.1, рис.4.3).

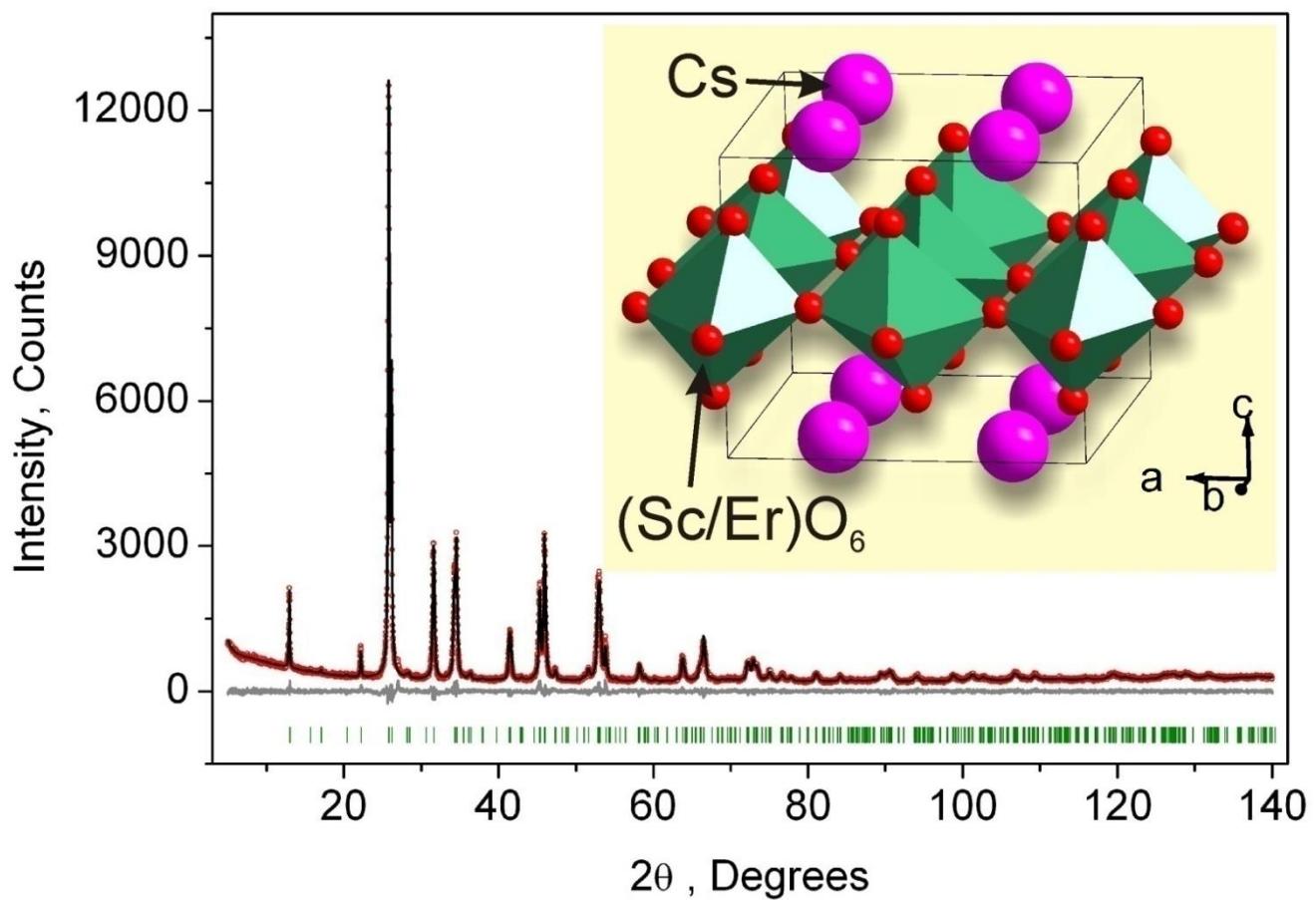


Рисунок 4.3. Разностный график Ритвелда CSF:Er. Вставка показывает кристаллическую структуру. Красные точки на графике – результаты эксперимента, черная линия – результат уточнения Ритвелда.

Таблица 4.1. Основные параметры уточнения структуры для CSF:Er

Compound	CSF:Er
Sp.Gr.	<i>Pmmn</i>
<i>a</i> , Å	8.0036 (4)
<i>b</i> , Å	7.9930 (6)
<i>c</i> , Å	6.8053 (3)
<i>V</i> , Å ³	435.35 (4)
2θ-interval, °	5-140
No. of reflections	480
No. of refined parameters	67
<i>R</i> _{wp} , %	6.28
<i>R</i> _p , %	4.79
<i>R</i> _{exp} , %	5.00
χ^2	1.26
<i>R</i> _B , %	1.66

4.4 Зависимость спектров апконверсионной люминесценции от длины волны накачки

Спектры апконверсионной люминесценции CSF: Er и CSF: Er, Yb кристаллов полученные при накачке инфракрасным лазером содержали три излучательных перехода: $^2\text{H}_{11/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ (515-535 нм) $^4\text{S}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ (535-565 нм) и $^4\text{F}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ (635-685 нм). Спектры CSF: Er и CSF: Er, Yb, при возбуждении на различных центральных длинах волн инфракрасного лазера представлены на Рис.4.4а и Рис.4.4б, соответственно.

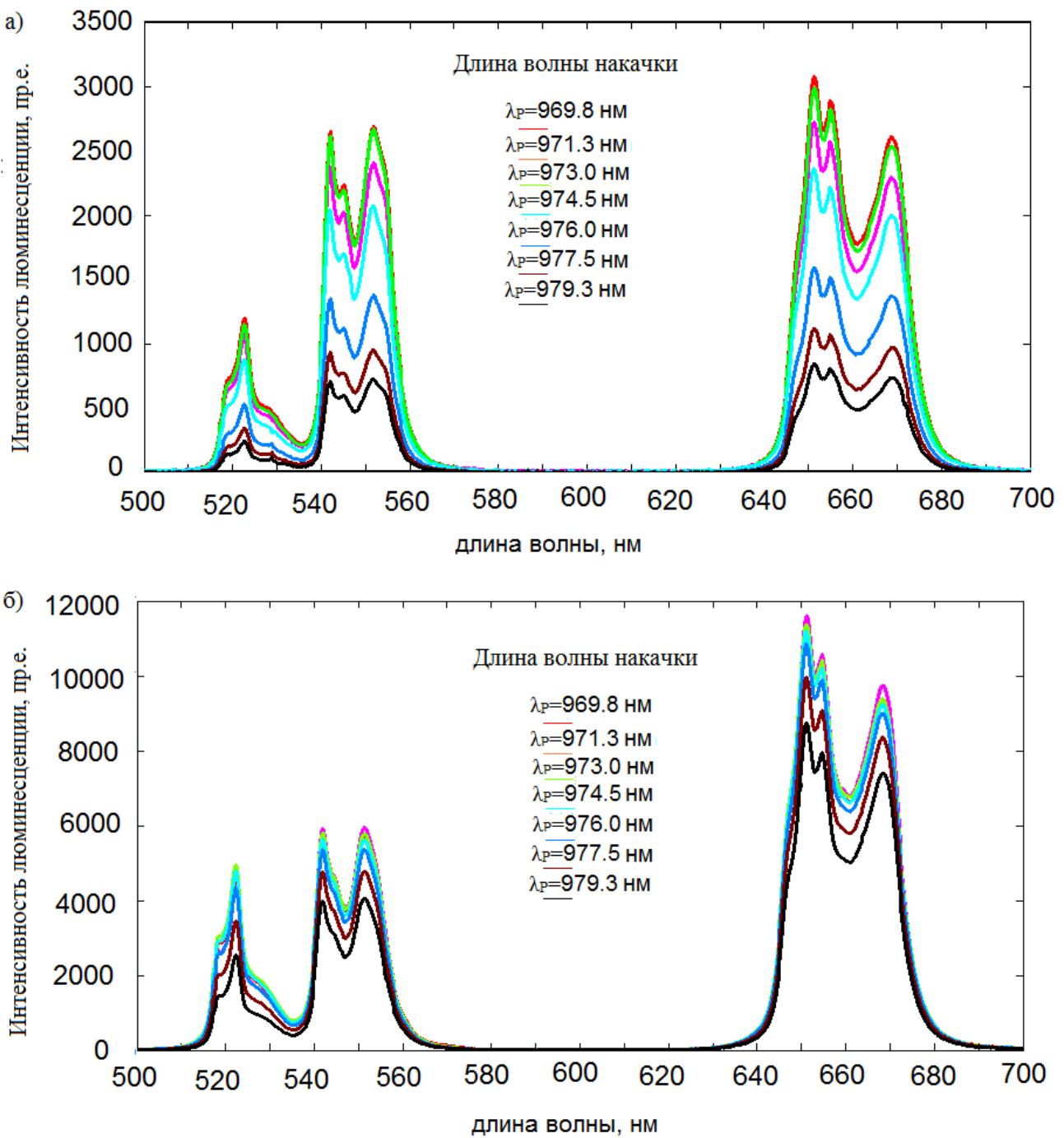


Рисунок 4.4. Спектры апконверсионной люминесценции CSF:Er (а) и CSF:ErYb (б) накачанных на различных центральных длинах волн инфракрасного лазера.

Было обнаружено, что форма отдельных полос и соотношение интенсивностей полос не зависят от длины волны возбуждения, что свидетельствует о том, что кинетика возбужденных состояний, в основных чертах, идентична во всем диапазоне длин волн накачки. Тем не менее, более подробный анализ соотношения интенсивностей полос может быть достигнут

путем анализа перестроичных кривых для отдельных полос. Эти перестроичные кривые для трех полос апконверсионной люминесценции отмеченных выше представлены на рис.4.5.

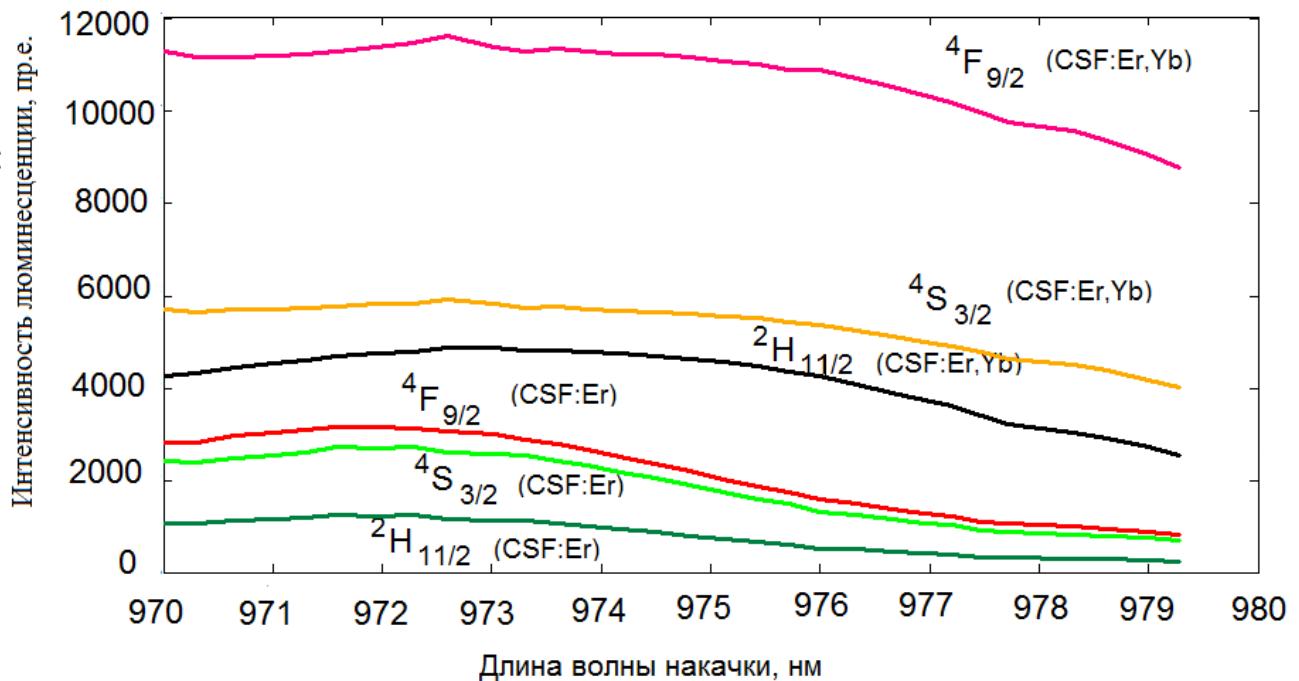


Рисунок 4.5. Перестроичные кривые для трех полос апконверсионной люминесценции иона эрбия.

В максимумах перестроичных кривых интенсивность апконверсионной люминесценции в образце с 5% Yb в 2.2 раза выше для $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ полосы, в 3.9 раза выше для $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ и в 3.7 раза выше для $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ полосы, по отношению к образцу, активированному только 5% Er. В то время как все три перестроичные кривые для CSF:Er обладают выраженным максимумом при 972 нм, перестроичные кривые для CSF: Er, Yb являются более уширенными. Кривые для $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ полос максимиизируются на границе диапазона перестройки инфракрасного лазера 969.7 нм, фактический максимум, вероятно, находится ниже этого значения. Перестроичная кривая для $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ полосы достигает максимума при 973 нм, можно предположить наличие дополнительного максимума в более коротковолновой области, но имеющихся

данных недостаточно, чтобы строго судить о его наличии. Нормированные разностные кривые (Рис.4.6) были получены путем вычитания перестроенных кривых CSF: Er, деленных на 10, из перестроенных кривых CSF: Er, Yb.

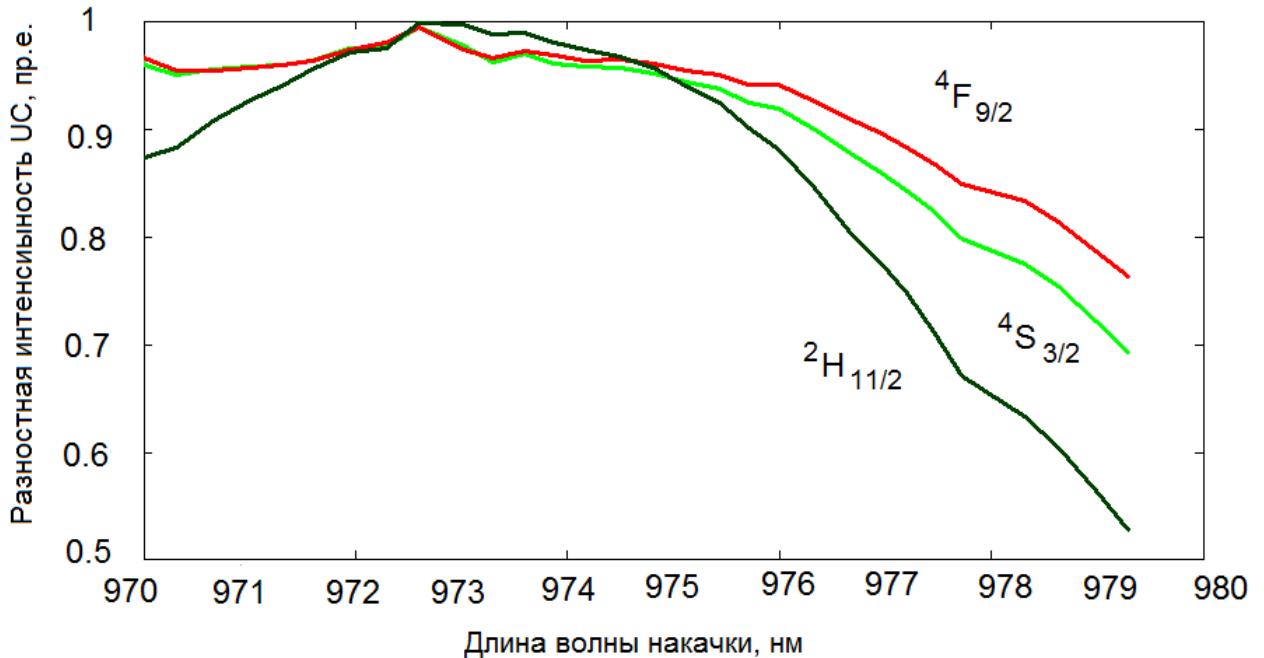


Рисунок 4.6. Нормированные разностные перестроенные кривые.

Зависимость от длины волны накачки на рисунке 4.6 обусловлена изменением отстройки от ближайших уровней Er и Yb, в то время как разница между поведением перестроенных кривых для различных линий апконверсионной люминесценции обусловлена особенностями способов заселения люминесцирующих состояний, как описано ниже. Эти разностные кривые позволяют выявить наличие двух максимумов, а именно, максимума при 973 нм и возможного максимума при 969 нм или ниже. Эта особенность может быть приписана спектральной зависимости поглощения Yb в решетке CSF. Наличие многокомпонентного спектра поглощения ионов Yb в пределах спектральной области, представляющей интерес, можно найти в ряде работ, например, в работе Малаховского и др.[109] для YbAB кристалла и в работе Рейда и Таннера[5] для Yb эльпасолита, хотя следует учитывать возможность сдвига пиков и перераспределения их интенсивности в CSF матрице

относительно других. Предположительно, пики поглощения Yb, обнаруженные в апконверсионной люминесценции можно отнести к чисто электронному переходу $^2F_{7/2} \Gamma_6 \rightarrow ^2F_{5/2} \Gamma_8$ (ниже 969 нм) иона Yb в октаэдрической координации и его вибронному сателлиту (973 нм).

Сравнивая апконверсионную люминесценцию образцов CSF: Er и CSF: Er, Yb, видно, что есть усиление сигнала апконверсии в CSF: Er, Yb образце по сравнению с CSF: Er, как это было установлено в ряде других хостов, из-за более сильного поглощения излучения накачки иттербием (Yb) по сравнению с поглощением Er той же концентрации. Тем не менее, усиление красной ($^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$) и зелёной ($^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$) люминесценции в Yb-содержащем кристалле больше, чем усиление зелено-желтой люминесценции ($^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$). Объяснение этой особенности связано с различной концентрацией Er в этих образцах и, следовательно, с различной скоростью кросс-релаксации. А именно, из-за высокой концентрации Er в образце CSF: Er, кросс-релаксация на $^2G_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ (6374 для эльпасолита) переходе с одновременным возбуждением на $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (6346 для эльпасолита) переходе является дополнительным путем для заселения начального состояния зелено-желтой люминесценции, чего нет в Yb-допированном образце с низкой концентрацией Er.

Этот механизм подтверждается тем фактом, что люминесценция из $^2G_{9/2}$ состояния (405 нм) в образце, содержащем только Er, в 10 раз меньше, чем в (Yb, Er)-образце.

4.5 Зависимость спектров апконверсионной люминесценции от мощности накачки

Измерения зависимости апконверсии от мощности накачки были проведены при постоянной центральной длине волны накачки 969.7 нм, что близко к максимуму перестроекных кривых как для CSF: Er так и для CSF: Er, Yb образцов. Мощность инфракрасного лазера варьировалась в диапазоне от 45 до 100 мВт, что соответствовало интенсивности в диапазоне 1.4 - 3.2 Вт/см².

Спектры апконверсионной люминесценции при различных мощностях накачки представлены на рисунке 4.7а для CSF: Er и в рисунке 4.7б для CSF: Er, Yb.

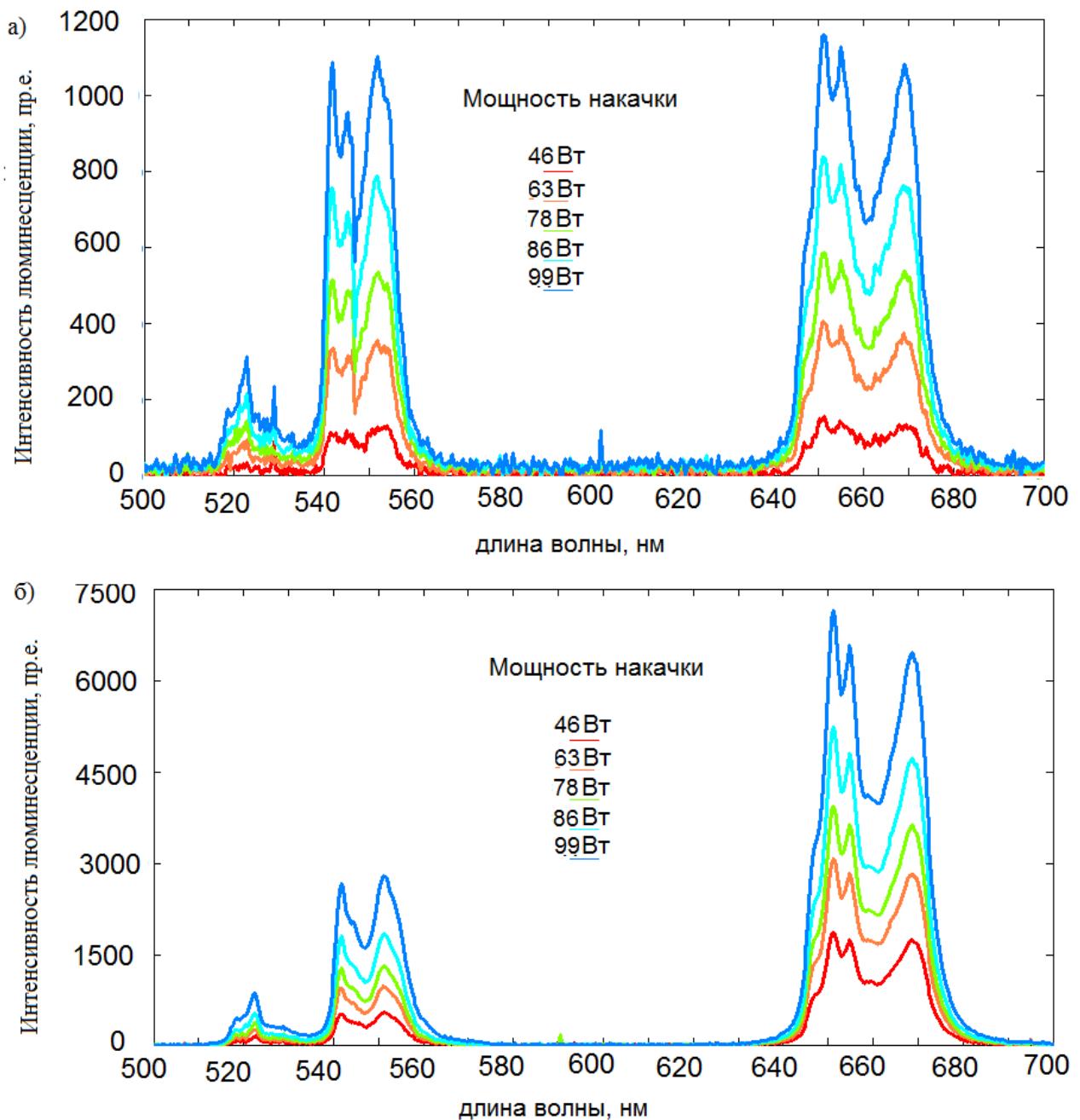


Рисунок 4.7 – Спектры апконверсионной люминесценции для различных мощностей накачки (в диапазоне от 46 до 99 мВт) для CSF:Er (а) и CSF:Er,Yb (б).

Форма отдельных полос и соотношение полос в каждом образце сохраняются на всем диапазоне изменения мощности, что свидетельствует еще

раз, что кинетика заселения не меняется как при изменении длины волны накачки, так и мощности накачки. Логарифмические зависимости апконверсионной люминесценции от мощности накачки для трех полос представлены на рисунке 4.8.

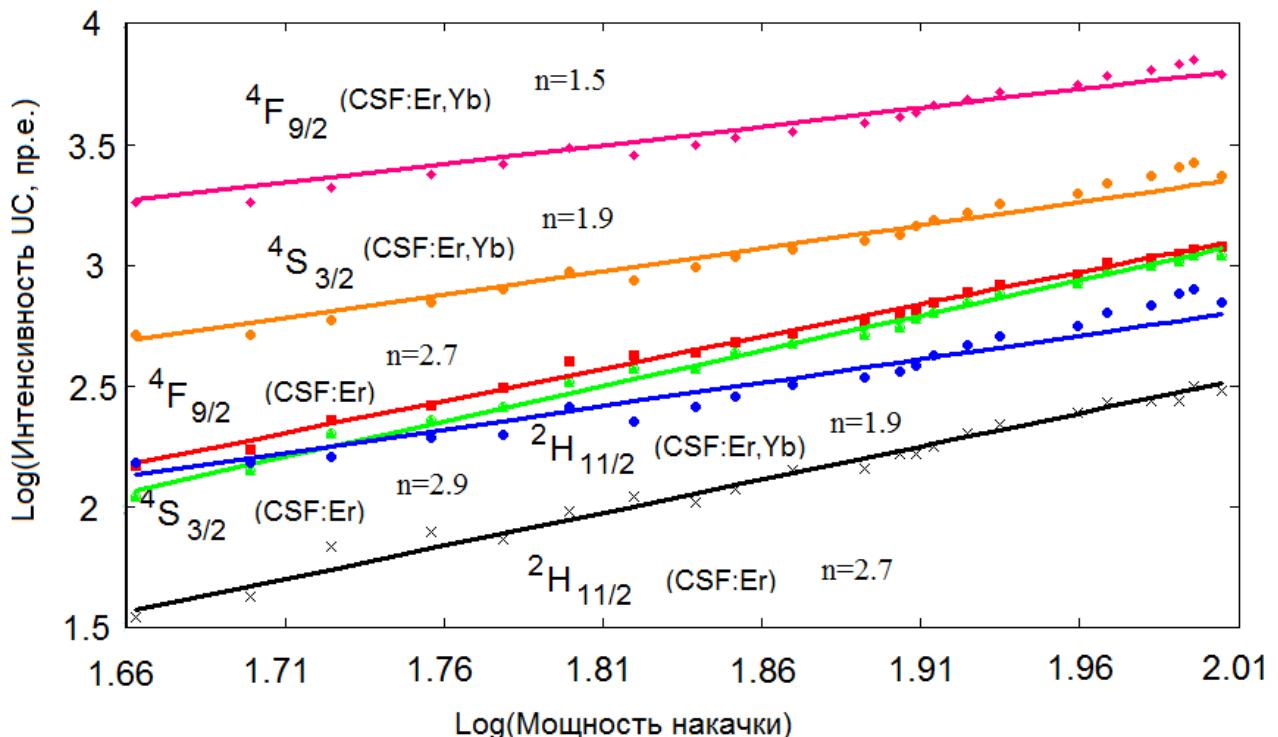


Рисунок 4.8 – Логарифмические зависимости апконверсионной люминесценции от мощности накачки для трех спектральных полос.

Для образца CSF: Er мы наблюдаем $I_{UC} = P^n$ при $2 < n < 3$ для разных апконверсионных полос; это показывает, что при заселении начальных уровней апконверсионной люминесценции доминирует трехступенчатый процесс. Как правило, для само-апконверсии в системе уровней ионов Er при накачке на ${}^4I_{11/2}$ уровень при содержании Er порядка 2 - 5%, двухступенчатой процесс апконверсии доминирует для красной, зеленой и зелено-желтой линий [6,110-111], т.е. $1.5 < n < 2$ или немного выше, чем 2. Трехступенчатый процесс для (${}^4I_{11/2}$) наблюдается редко, например, в [110] для 1.8 ат.% Er. Значение n около 2.9 для желто-зеленой и зеленой полос в CSF:Er образце можно было бы

объяснить каскадным возбуждением (стрелками показаны GSA и ETU, волнами – безызлучательная релаксация): $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \sim ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2} \sim ^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ or $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \sim ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$ если безызлучательная релаксация из $^4F_{5/2}$ or $^2G_{9/2}$ то $^2H_{11/2} / ^4S_{3/2}$ доминирует над двухфотонным возбуждением $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2} \sim ^2H_{11/2} / ^4S_{3/2}$. Такое доминирование может быть вызвано сильной безызлучательной релаксацией из $^4I_{11/2}$. Однако, каскадное возбуждение не может объяснить величину $n = 2.7$ для красной линии. Этот вывод согласуется с теоретическим рассмотрением Польнау [46], в котором было установлено, что n для красной полосы в самоапконверсии при использовании ионов Er не может быть выше 2 для обоих ETU и ESA процессов. Таким образом, единственный механизм, объясняющий наблюдаемую n для всех полос – это процесс кросс-релаксации. Можно найти несколько возможных каналов кросс-релаксации на энергетической схеме Er (рис.4.9) $^2G_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2} = ^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ (отстройка во фторидном кристалле 295 см^{-1}), $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2} = ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (отстройка 70 см^{-1}) и $^2G_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2} = ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (отстройка 28 см^{-1}). Последний канал является наиболее вероятным с точки зрения наименьшей отстройки.

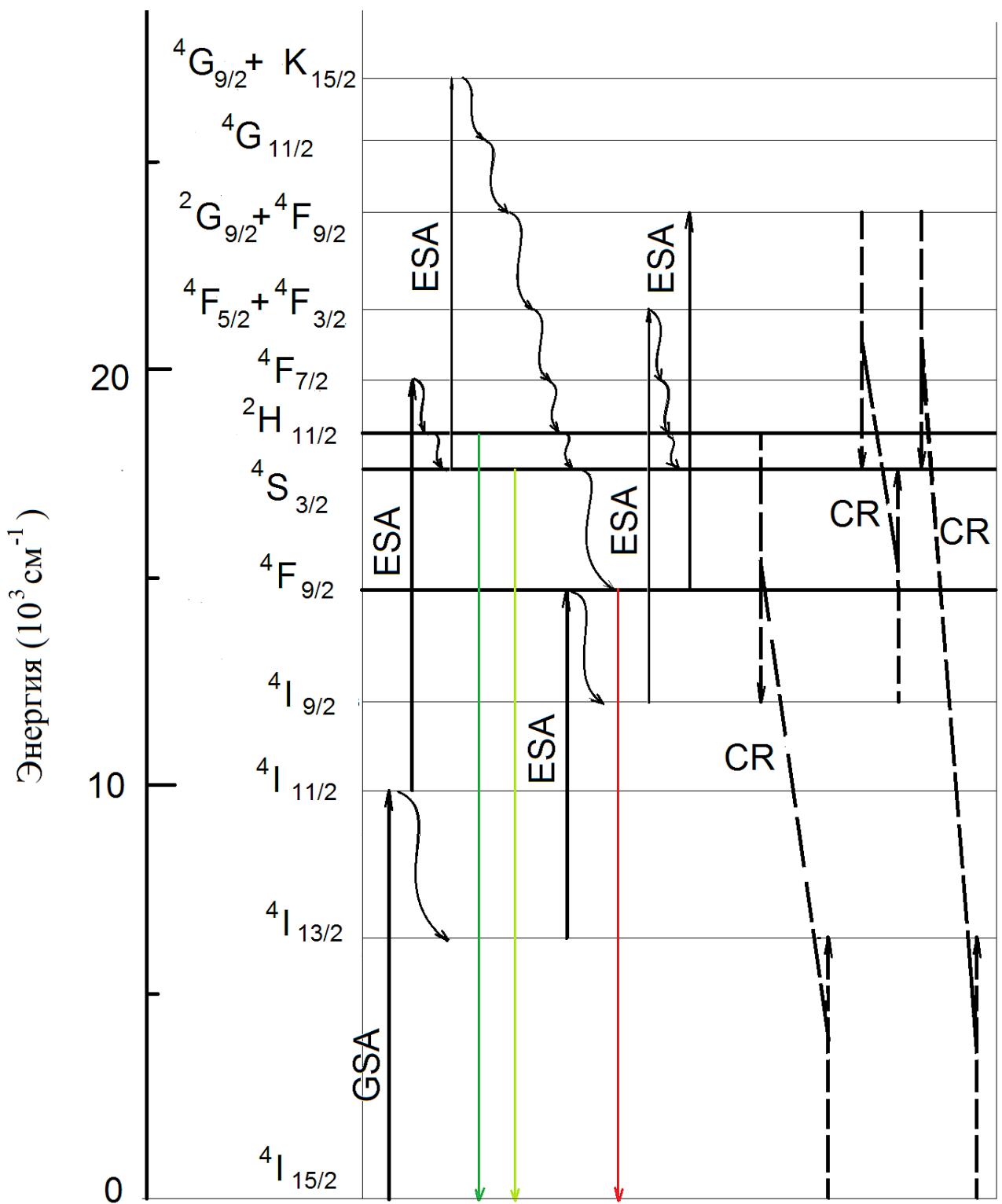


Рисунок 4.9 – Схема энергетических уровней иона Er и переходов, связанных с апконверсией, для самоапконверсионного CSF: Er .

Для проверки предположения о влиянии кросс-релаксации на значение тангенса угла наклона нами было проведено численное моделирование зависимости населенности люминесцирующих состояний от населенности возбуждаемого накачкой уровня $^4I_{11/2}$. Поскольку, интенсивность люминесценции пропорциональна населенности люминесцирующего уровня, а вероятность перехода на уровень накачки пропорциональна мощности накачки, то такая зависимость должна иметь тот же тангенс угла наклона в логарифмических шкалах. Для этого расчета была составлена упрощённая система кинетических уравнений, поскольку полная система содержит слишком много параметров и потому не поддается численному анализу за разумное время. Упрощенная система для одного варианта кросс-релаксации: $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2} = ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ имеет вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_{F5/2}}{dt} = W_3 N_{I11/2} N_{F9/2} - N_{F5/2} p`_{F5/2-H11/2} \\ \frac{dN_{H11/2}}{dt} = W_1 N_{I11/2} N_{I11/2} - N_{H11/2} p_{LumH11/2} - W_{cr} N_{H11/2} N_{I15/2} - N_{H11/2} p`_{H11/2-F9/2} + N_{F5/2} p`_{F5/2-H11/2} \\ \frac{dN_{F9/2}}{dt} = W_2 N_{I11/2} N_{I13/2} - N_{F9/2} p_{LumF9/2} + N_{H11/2} p`_{H11/2-F9/2} \\ \frac{dN_{I9/2}}{dt} = W_{cr} N_{H11/2} N_{I15/2} - W_3 N_{I11/2} N_{I9/2} - N_{I9/2} p`_{I9/2-I11/2} \\ \frac{dN_{I13/2}}{dt} = W_{cr} N_{H11/2} N_{I15/2} - W_2 N_{I11/2} N_{I13/2} - N_{I13/2} p`_{I13/2-I15/2} + N_{I11/2} p`_{I11/2-I13/2} \\ N_{I11/2} \sim W_p \end{array} \right. , \quad (4.1)$$

Здесь $p`_{i-f}$ – вероятность безызлучательной релаксации из уровня i в уровень f , p_{Lum} – вероятность люминесценции с соответствующего уровня, W_j – вероятность соответствующего переноса возбуждения (ETU). W_{cr} – вероятность кросс-релаксации. W_p – мощность накачки.

Решив эту систему, мы построили зависимости населенности люминесцирующих состояний $^2H_{11/2}$ и $^4F_{9/2}$ от населенности возбуждаемого накачкой уровня $^4I_{11/2}$ в случае наличия кросс-релаксации и в ее отсутствии. Данные о точных значениях коэффициентов в литературе отсутствуют, поэтому полученные результаты имеют иллюстративный характер. Полученные зависимости изображены на рисунках 4.10а и 4.10б.

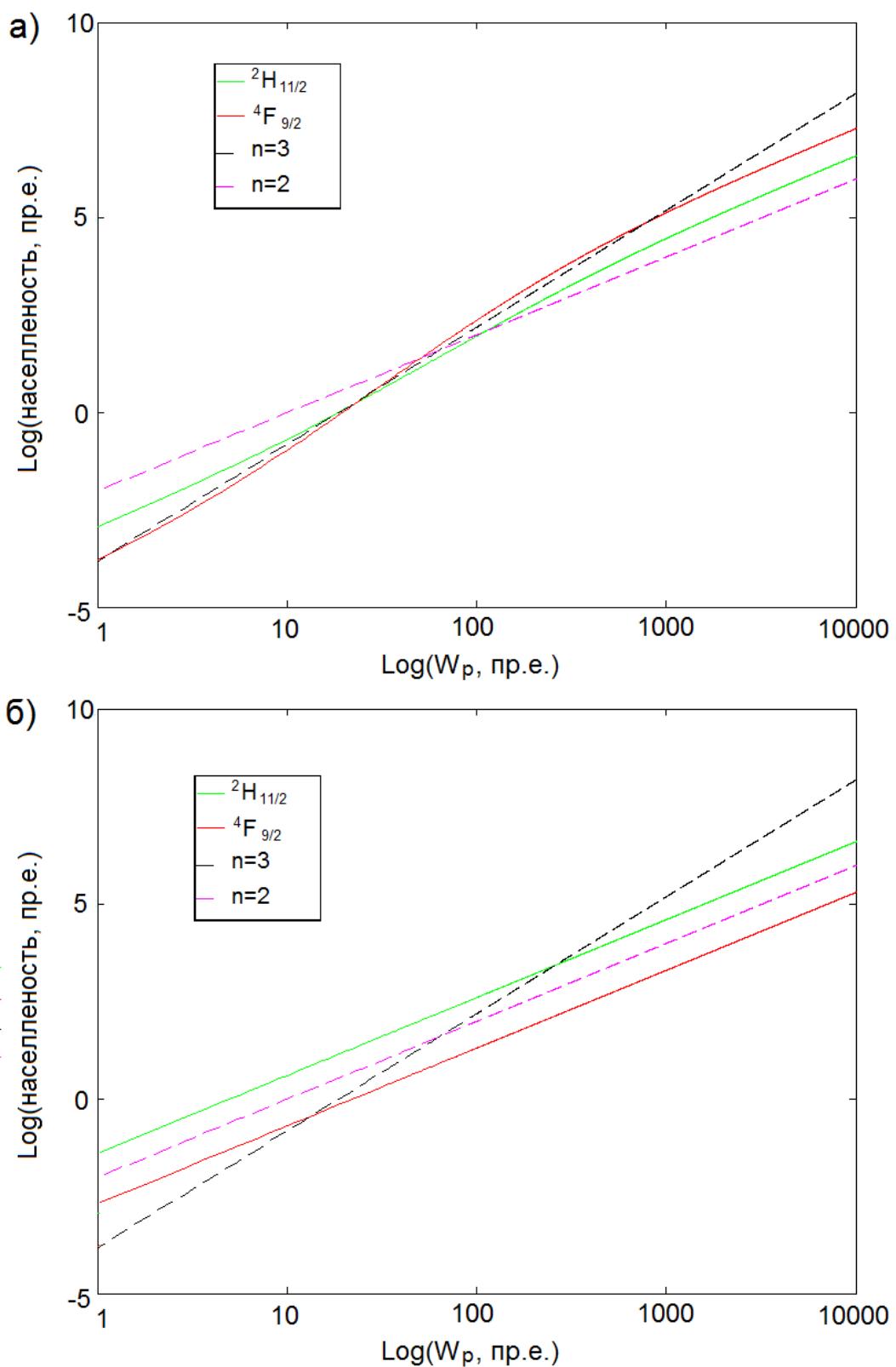


Рисунок 4.10 – Зависимости населенности люминесцирующих состояний $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$ от населенности возбуждаемого накачкой уровня $^4\text{I}_{11/2}$: а) в случае наличия кросс-релаксации и б) в ее отсутствии.

Видно, что при наличии кросс-релаксации зависимости для обоих люминесцирующих состояний $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$ претерпивают перегиб (Рис. 4.10-а), и в определённом диапазоне интенсивности накачки их тангенс угла наклона n приближается к 3. Размер и крутизна перегиба зависят от вероятности кросс-релаксации W_{cr} . Если принять её равной нулю (Рис. 4.10-б), то значения n равны 2 во всём диапазоне накачки.

Нами также было проведено численное моделирование для канала кросс-релаксации с наименьшей отстройкой $^2\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2} = ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ в рамках другой упрощённой системы уровней. Это моделирование, однако, не дало желаемых результатов, а именно, не удалось получить тангенс угла наклона n больше 2 одновременно для зеленой и красной линии, что достаточно ожидаемо, поскольку в этом варианте участвует уровень, заселяемый при номинальном значении $n = 3$.

Для CSF: Er,Yb образца мы наблюдаем $1.5 < n < 2$ для всех апконверсионных полос, что указывает на то, что при заселении начальных уровней апконверсионной люминесценции преобладает двухступенчатый процесс (Рис.4.11). В этом образце концентрация ионов Er^{3+} гораздо меньше по сравнению с ранее описанным самоапконверсионным образцем, следовательно, ожидается, что вероятности кросс-релаксации тоже будут гораздо меньше. Возбуждение начальных уровней красной и желто-зеленой / зеленой люминесценции, как ожидается, будет $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2} \sim ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ or $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} \sim ^2\text{H}_{11/2} / ^4\text{S}_{3/2} \sim ^4\text{F}_{9/2}$ and $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} \sim ^2\text{H}_{11/2} / ^4\text{S}_{3/2}$ соответственно, а значение n для красной линии составляет всего 1.5 в то время как n для желто-зеленой / зеленой линий 1.9. Однако, согласно Польнау и др. [46], условия для возбуждения апконверсии для красной и желто-зеленой полос эквивалентны. Таким образом, зависимость от мощности должна быть равной для обеих апконверсионных полос, следовательно, некоторый дополнительный механизм заселения / расселения должен быть принят во внимание, чтобы объяснить наблюдаемые различия. Эта разница, должна быть вызвана вкладом расселения уровня $^4\text{F}_{9/2}$ на $^2\text{G}_{9/2}$ с последующим распадом $^2\text{G}_{9/2} \sim ^2\text{H}_{11/2} / ^4\text{S}_{3/2}$. При

слабой инфракрасной накачке, ETU из $^4F_{9/2}$ в $^2G_{9/2}$ можно пренебречь из-за малых населенностей на Yb $^4F_{5/2}$ и Er $^4F_{9/2}$, а значение n около 2 для всех полос. При достаточной мощности накачки канал перераспределения, отмеченный выше, становится важным, и появляется разница между зависимостями от мощности для красной и желто-зеленой / зеленой апконверсии. В довольно узком диапазоне мощности, доступной для наших измерений этот механизм приводит к наблюдаемому небольшому различию в поведении энергетических зависимостей.

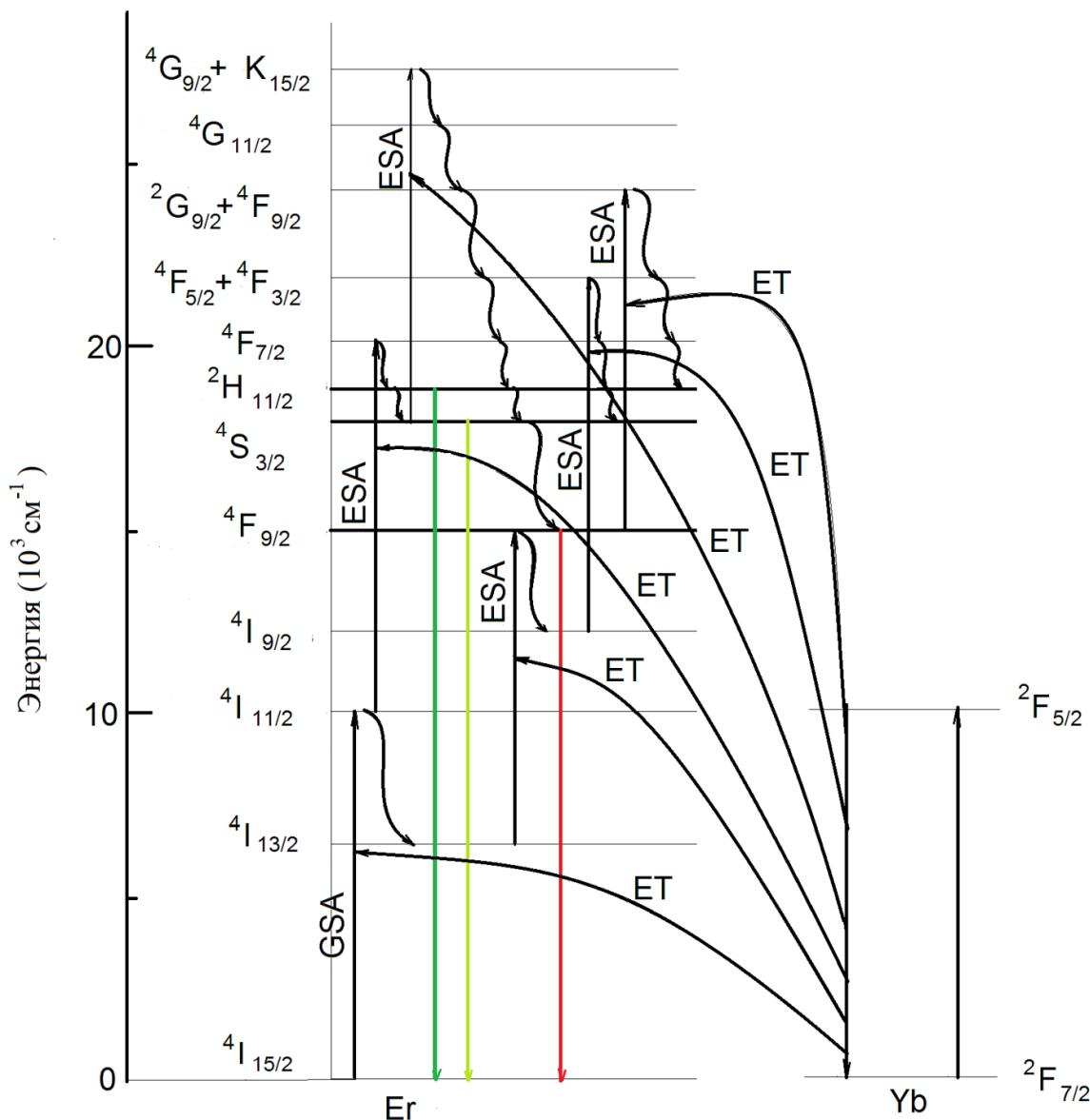


Рисунок 4.11 – Схема энергетических уровней и переходов, связанных с апконверсией, для CSF:Er,Yb .

4.6 Выводы Главы 4

Тетрагональные кристаллы CSF, легированные Er (5ат.%) или Er / Yb (0.5ат.%/5ат.%) были выращены с использованием метода Бриджмена - Стокбаргера. Было определено, что кристаллическая структура принадлежит к пространственной группе $Pmmn$. Было показано, что ионы Er и Yb занимают искаженные октаэдрические позиции Sc. Несмотря на наличие центра инверсии, наблюдалось яркое видимое свечение с красным ($^4F_{9/2}$), желто-зеленым ($^4S_{3/2}$) и зеленым ($^2H_{11/2}$) полосами сравнимой интенсивности при накачке на 970-980 нм. Перестроичные кривые апконверсионной люминесценции для CSF: Er максимизируются при длине волны накачки на 972 нм, в то время как перестройчные кривые для CSF: Er, Yb более уширены и максимизируются на границе диапазона перестройки инфракрасного лазерного – на 969.7 нм. Апконверсия в CSF: Er представляет собой процесс из трех этапов для всех трех указанных полос; наклон логарифмической зависимости апконверсионной люминесценции от мощности накачки составляет 2.7 для красной, 2.9 для желто-зеленой и 2.7 для зеленой полосы. Наблюдаемые особенности этой зависимости для разных групп объясняются наличием кросс-релаксации. Вклад кросс-релаксации также объясняет различное соотношение между интенсивностью желто-зеленой и красной люминесценции в CSF: Er и CSF: Er, Yb. Апконверсия в CSF: Er, Yb представляет собой процесс, в два этапа для всех трех указанных полос; наклон логарифмической зависимости апконверсионной люминесценции от мощности накачки 1.5 для красной полосы и 1.9 для желто-зеленой и зеленой полос.

Глава 5. Апконверсионные свойства кристаллов $\text{NaCaLa}(\text{MoO}_4)_3$, активированных эрбием и иттербием

5.1 Актуальность исследования

За последние годы апконверсионные частицы на основе оксидов, активированных редкими землями, стали привлекать интерес из-за стабильности их люминесцентных свойств, а также потенциальных применений в таких продуктах, как лазеры, трехмерные дисплеи, светоизлучающие устройства, солнечные батареи и биологические среды люминесцентной визуализации [112-114]. Существует ряд статей, посвященных эффектам структурной модуляции, перспективным спектроскопическим свойствам и отличным апконверсионным и фотолюминесцентным свойствам двойных молибдатов со структурой шеелита [7, 115-119]. В частности, двойной молибдат $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) кристаллизуется в тетрагональной фазе с пространственной группой $I4_1/a$ и принадлежит к семейству структур шеелитового типа [120]. Трехвалентные редкоземельные ионы в тетрагональной фазе могут быть частично замещены лазерно-активными Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} ионами. Эти ионы эффективно входят в кристаллическую решетку тетрагональных двойных молибдатов в связи с близким радиусом ионов трехвалентных редких земель, и проявляют отличные апконверсионно-фотолюминесцентные свойства [7, 115-119, 121-124].

Для получения двойного молибдата $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$ были разработаны несколько процессов в зависимости от специфики подготовки, в том числе метод твердотельных реакций [115, 118, 125-128], метод золь-геля [129-130], метод Чохральского [131-133], гидротермальный метод [134-139], микроволновой гидротермальный метод [140] и метод осаждения импульсным лазером [141]. Тройные же молибдаты вида $\text{NaRLn}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ и Ba^{2+} , а Ln - редкоземельные элементы), активированные РЗИ, до сих пор не рассматривались с точки зрения апконверсии. По сравнению с общими

технологическими методами, микроволновой синтез имеет свои преимущества, вроде очень короткого времени реакции, малого размера частиц, узкого распределения частиц по размерам, и высокой конечной чистоты поликристаллических образцов [142-143]. Микроволновой нагрев поверхности материала осуществляется с помощью источника и / или конвекционного нагрева, а тепловая энергия распределяется в объеме материала за счет теплопроводности [8, 144-145]. Это недорогой метод, который обеспечивает высокую однородность порошковых продуктов. Таким образом, микроволновой метод рассматривается как жизнеспособный альтернативный подход для быстрого синтеза высококачественных люминесцентных материалов. В данной концепции, этот метод является оптимальным для синтеза сложных оксидных соединений.

Для данного исследования люминофоры тройного молибдата $\text{NaCaLa}_{(1-x-y)}(\text{MoO}_4)_3$: $x\text{Er}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}$ (NCLM: $x\text{Er}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}$) с определенной концентрацией Er^{3+} и Yb^{3+} ($x = y = 0$, $x = 0.05$ и $y = 0.45$, $x = 0.1$ и $y = 0.2$, $x = 0.2$ и $y = 0$) были успешно получены способом микроволнового золь-геля с последующей термообработкой в воздухе. Синтезированные частицы были исследованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Зависимость от мощности была оценена детально.

5.2 Экспериментальные методы

Были использованы следующие исходные материалы: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99 %), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) (продукты компании Sigma-Aldrich (США)); $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%) (Alfa Aesar (США)); лимонная кислота (99,5%), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A.R.) (Daejung Chemicals (Корея)), этиленгликоль (A.R.) и дистиллированная вода. Эти исходные материалы были использованы для приготовления $\text{NaCaLa}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaCaLa}_{0.8}(\text{MoO}_4)_3:0.2\text{Er}^{3+}$, $\text{NaCaLa}_{0.7}(\text{MoO}_4)_3:0.1\text{Er}_{3+}, 0.2\text{Yb}^{3+}$, и $\text{NaCaLa}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3:0.05\text{Er}^{3+}, 0.45\text{Yb}^{3+}$ соединений. Реагенты были взяты в соответствии с номинальным составом проектируемых соединений. Для получения соединений, первоначально 0,4 моль% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,2 моль% $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,143 моль% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ были растворены в 20 мл этиленгликоля и 80 мл 5M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при интенсивном перемешивании и нагреве. Впоследствии, 0,4 моль% $(1-x-y)\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 0.4 моль% $x\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,4 моль% $y\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.05$ и $y = 0.45$, $x = 0.1$ и $y = 0.2$, $x = 0.2$ и $y = 0$) растворили в 100 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании и нагреве. На данном этапе, лимонную кислоту использовали при мольном соотношении лимонной кислоты к общему количеству ионов металла 2: 1. Затем, эти два вида прозрачных раствора были смешаны при энергичном перемешивании и нагревании при температуре 80-100 ° С. И, наконец, полученные смешанные растворы с высокой прозрачностью доорабатывали с помощью регулирования pH = 7-8 посредством добавления лимонной кислоты или $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Смешанные и скорректированные растворы были помещены в печь для микроволнового облучения в течение 30 минут. Частота была 2.45 ГГц, а максимальная мощность - 1250 Вт. После микроволновой обработки, образцы подвергли ультразвуку в течение 10 мин, и поместили в сухую печь. Высушивание проходило при 120 °C, а полученные высушенные гели имели черный цвет. Для кристаллизации соединений, черные высушенные гели подвергали

термообработке при 900 °С в течение 16 часов. И, наконец, были получены прозрачные - для $\text{NaCaLa}(\text{MoO}_4)_3$, и розовые - для Er / Yb-допированных соединений частицы. Химические составы конечных порошковых продуктов были подтверждены измерениями EDS.

Для анализа Ритвельда были собраны данные порошковой дифракции синтезированных частиц в интервале $2\theta = 5-90^\circ$, при комнатной температуре и при помощи D/MAX 2200 (Rigaku, Япония) дифрактометра (Cu-К α излучения, θ - 2θ геометрии). Размер шага 2θ составлял 0.02° , а время подсчета было 5 секунд на шаг. Микроструктура и морфология поверхности синтезированных частиц были исследованы при помощи электронного сканирующего микроскопа (JSM-5600, JEOL, Япония). Спектры ФЛ регистрировались с использованием спектрофотометра (Perkin Elmer LS55, Великобритания) при комнатной температуре. Зависимость интенсивности излучения от конверсии от мощности накачки измерялась при рабочей мощности от 20 до 110 мВт. Измерения спектров комбинационного рассеяния проводили с использованием LabRam Арамис (Horiba Jobin-Yvon, Франция) со спектральным разрешением 2 см^{-1} . В качестве источника возбуждения была использована 514.5 нм линия ионного Ar лазера; мощность на образцах поддерживалась на уровне 0.5 мВт, чтобы избежать нагрева образца.

5.3 Результаты и их обсуждение

Анализ Ритвелда проводился М. С. Молокеевым. Разностная диаграмма Ритвелда для NCLM показана на рисунке 5.1. Уточнение Ритвельда проводилось с использованием пакета TOPAS 4.2 [107]. Все пики дифракции были проиндексированы в тетрагональной элементарной ячейке с пространственной группой $I4_1/a$ с параметрами, близкими к CaMoO_4 [146] и $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MoO}_4$ [147]. Таким образом, эти кристаллические структуры были взяты в качестве стартовой модели для уточнения Ритвельда.

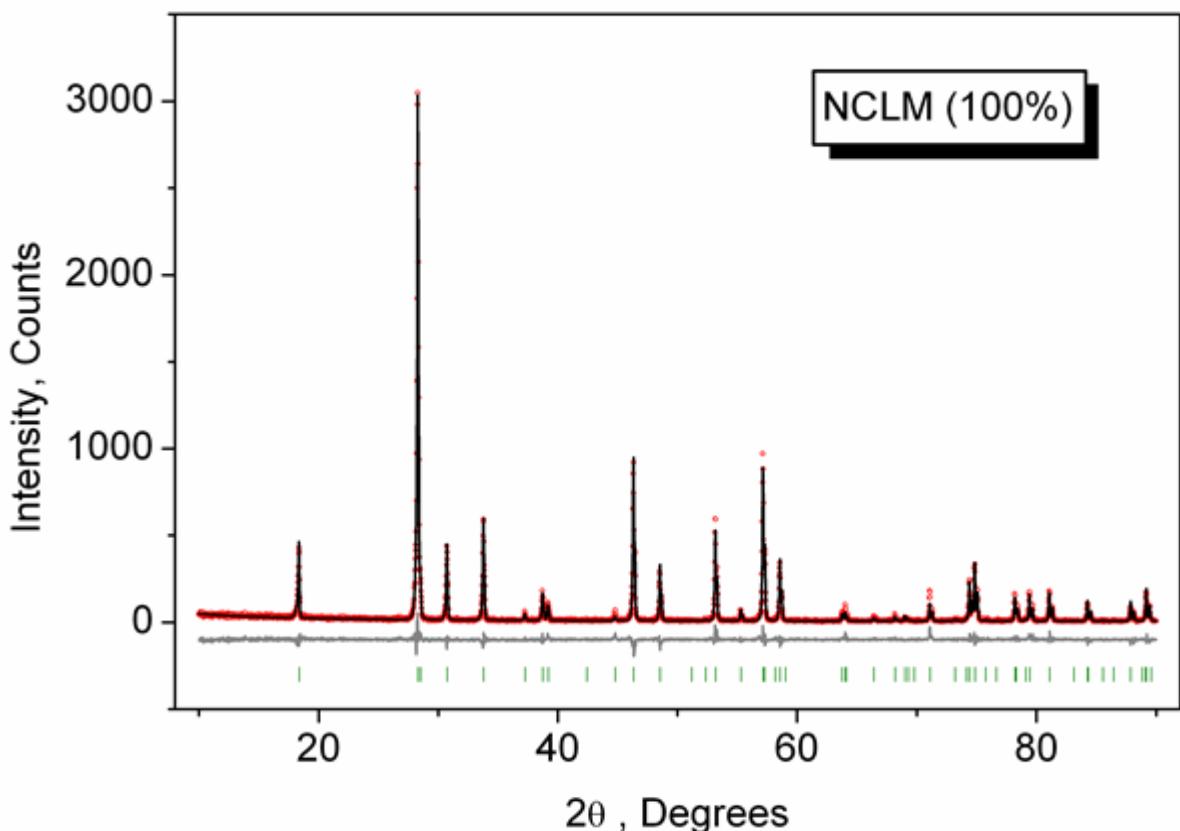


Рисунок 5.1. Разностная диаграмма Ритвелда для NCLM.

Позиции Ca, Na и La были приняты, как занятые Ca, Na, La, Er, Yb ионами в соответствии с номинальным составом. Уточнение было стабильным и дало низкие значения R-факторов.

В рассматриваемых соединениях $Z = 4$ и, с точки зрения структуры, общая химическая формула, рассчитываемая путем суммирования всех элементов в элементарной ячейке, $\text{Na}_{4/3}\text{Ca}_{4/3}\text{La}_{4(1-x-y)/3}(\text{MoO}_4)_4:4x/3\text{Er}^{3+},4y/3\text{Yb}^{3+}$ может быть обобщена как $\text{Na}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{La}_{(1-x-y)/3}\text{MoO}_4:(x/3)\text{Er}^{3+},(y/3)\text{Yb}^{3+}$, которая четко подчеркивает отношение твердых растворов к CaMoO_4 структурной семье [146]. В качестве примера, структура NCLM показана на рисунке 5.2.

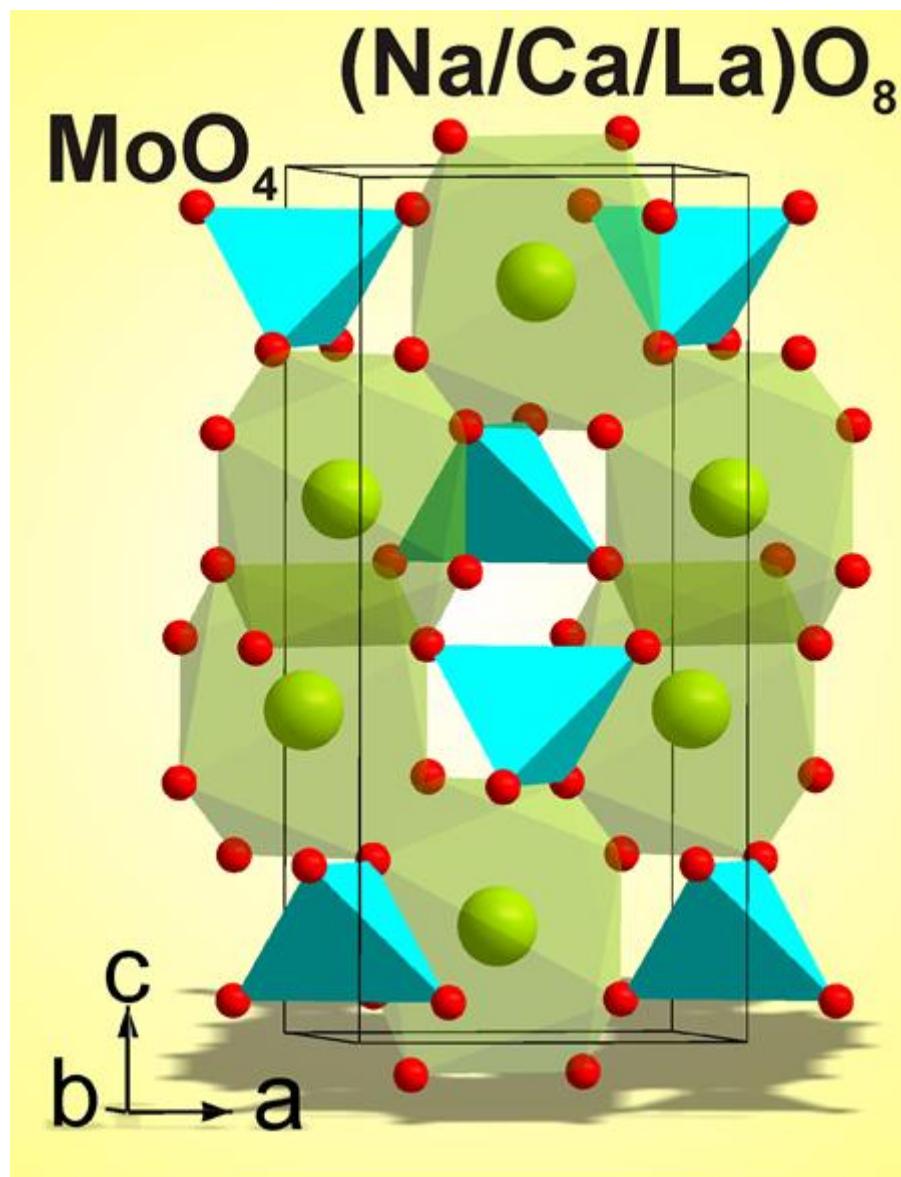


Рисунок 5.2. Кристаллическая структура NCLM.

Линейное увеличение объема ячейки при увеличении ионных радиусов ($\text{Na}/\text{Ca}/\text{La}/\text{Er}/\text{Yb}$), как показано на рисунке 5.3, подтверждает химический

состав синтезированных образцов [148]. На основе структурных результатов, разумно предположить, что различные тройные молибдаты с общей формулой $\text{NaRLn}(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуются в тетрагональной структуре, близкой к CaMoO_4 , и общая формула должна быть переписана как $\text{Na}_{1/3}\text{R}_{1/3}\text{Ln}_{1/3}\text{MoO}_4$.

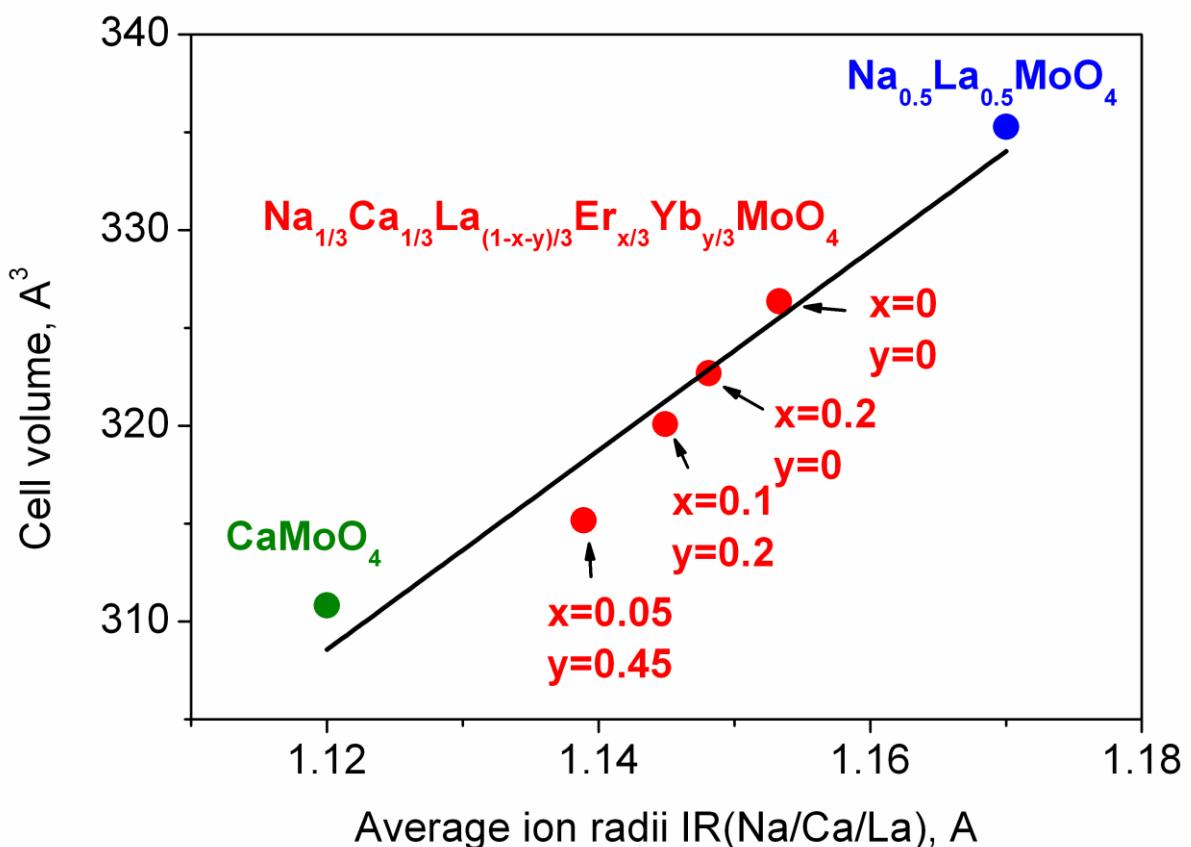
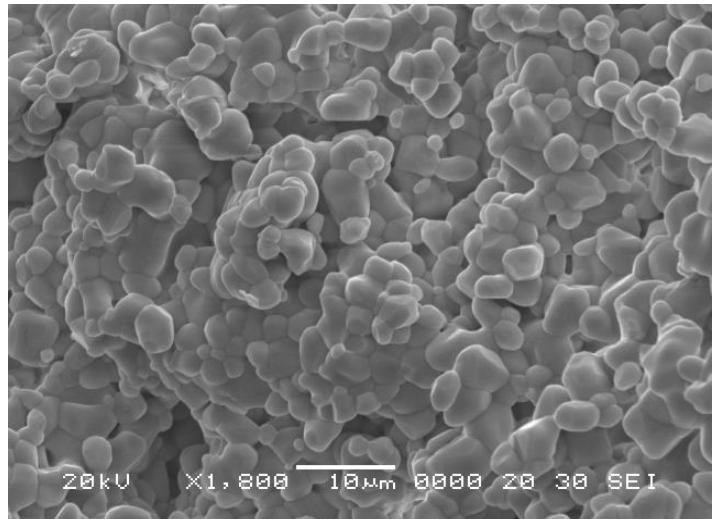


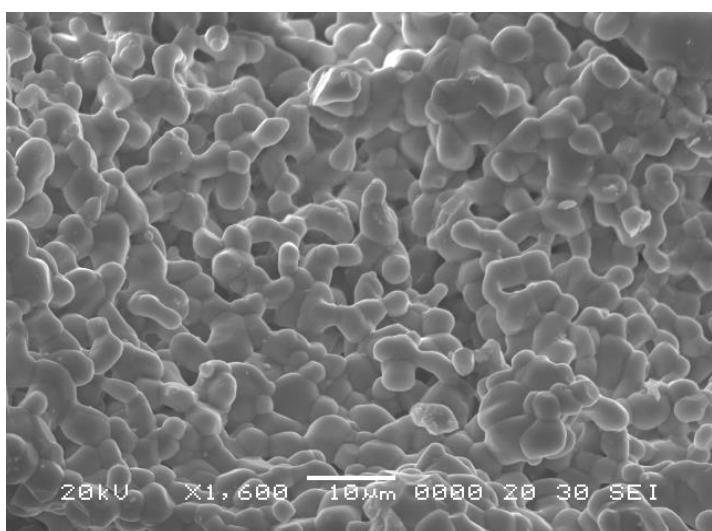
Рисунок 5.3. Зависимость объема ячейки от среднего ионного радиуса (Na/Ca/La/Er/ Yb) для CaMoO_4 (зеленый) [146], NCLM: $x\text{Er}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}$ (красный) и $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MoO}_4$ (синий) [147] соединений.

Таким образом, термообработка играет важную роль в кристаллизации молибдатного геля. Для того чтобы достичь кристаллического состояния высокого качества, образцы должны быть подвергнуты термообработке при температуре 900 °C в течение 16 часов. Следует отметить, что эта температура является оптимальной для обработки молибдата в воздухе, и, ранее, другие простые и сложные молибдаты формировались при близких температурах [7, 8, 117, 119, 144-148, 149-151]. Кроме превосходной степени кристалличности,

выбранный метод синтеза обеспечивает очень равномерную морфологию частиц. СЭМ изображения синтезированных (а) NCLM: 0.2Er³⁺ и (б) NCLM: 0.05Er³⁺, 0.45Yb³⁺ частиц показаны на рисунке 5.4.



(А)



(Б)

Рисунок 5.4. Изображения синтезированных (а) NCLM: 0.2Er³⁺ и (б) NCLM: 0.05Er³⁺, 0.45Yb³⁺ частиц, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Синтезированные образцы хорошо кристаллизуются с тонкой и однородной морфологией и размером частиц 2-3 мкм. Образцы не имеют расхождений с точки зрения свойств морфологии, а тесная агломерация частиц

вызвана активной интердиффузией зерен [152-154]. Следует отметить, что концентрация допирования Er^{3+} и Yb^{3+} не влияет на морфологию частиц. В образцах были обнаружены только составные элементы, а количественные составы находятся в хорошем соотношении с номинальными составами. Таким образом, микроволновой метод золь-геля для приготовления тройного молибдата обеспечивает равномерную энергию по всему объему материала, и мелкие частицы с регулируемой морфологией могут быть изготовлены в течение короткого промежутка времени. Этот метод предоставляет недорогой способ изготовления высокооднородных порошковых продуктов и является жизнеспособной альтернативой для быстрого синтеза апконверсионных частиц.

Спектры излучения апконверсионной фотолюминесценции в NCLM, NCLM: 0.2Er^{3+} , NCLM: 0.1Er^{3+} , 0.2Yb^{3+} и NCLM: 0.05Er^{3+} , 0.45Yb^{3+} возбужденных на длине волны 980 нм при комнатной температуре показаны на рисунке 5.5.

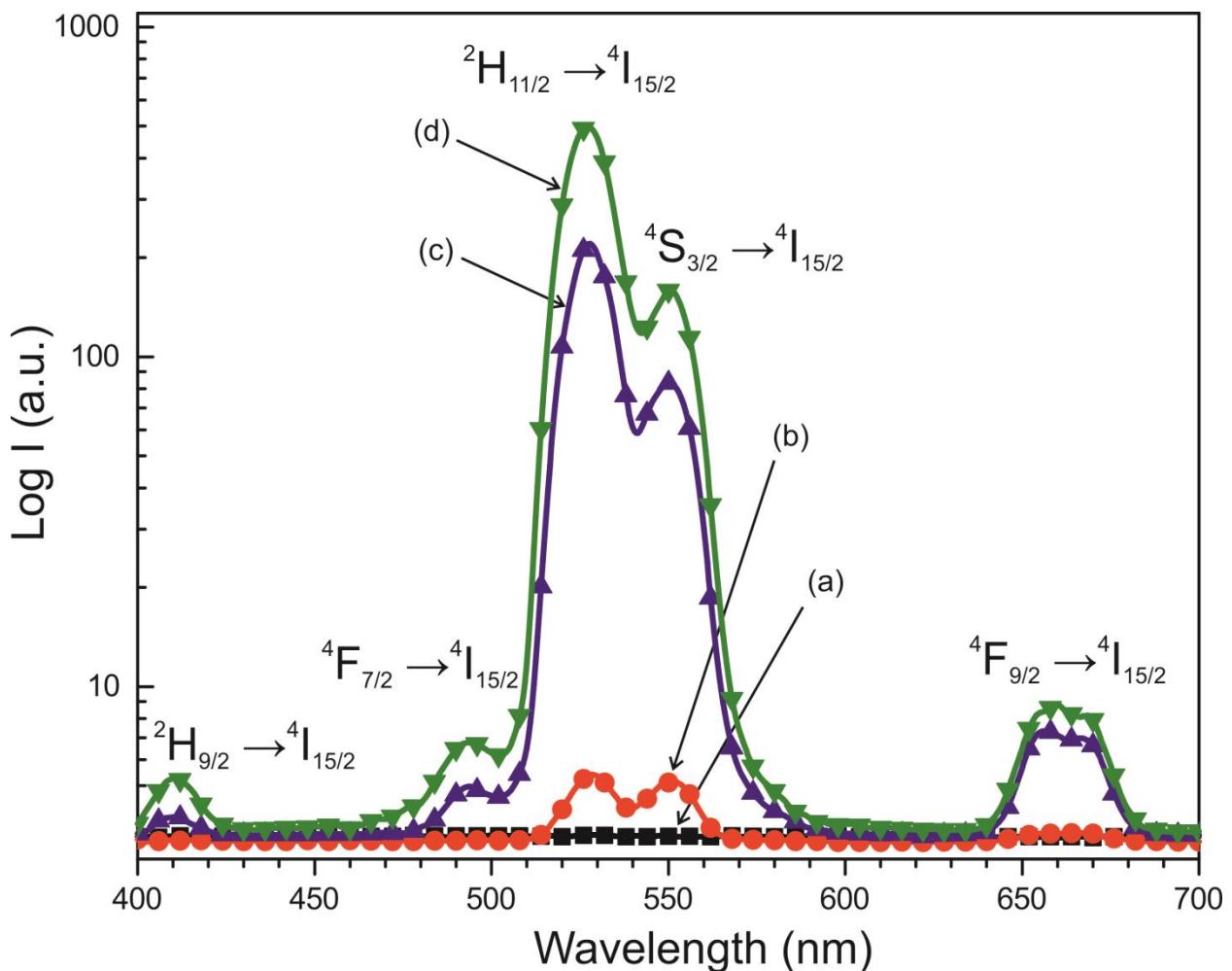


Рисунок 5.5 – Спектры излучения апконверсионной фотолюминесценции (а) NCLM, (б) NCLM: 0.2Er³⁺, (в) NCLM: 0.1Er³⁺, 0.2Yb³⁺, и (г) NCLM: 0.05Er³⁺, 0.45Yb³⁺ возбужденных на длине волны 980 нм при комнатной температуре.

Вдоль вертикальной оси используется логарифмическая шкала.

Спектры апконверсионной люминесценции в NCLM: 0.1Er³⁺, 0.2Yb³⁺ и NCLM: 0.05Er³⁺, 0.45Yb³⁺ обладают сильной полосой излучения на 525 нм, слабой полосой на 550 нм в зеленой области и двумя очень слабыми полосами излучения: на 655 нм в красной области спектра и на 410 нм в фиолетовой области. Полоса излучения на 525 нм и полоса излучения на 550 нм в зеленой области соответствуют $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ переходам, соответственно, в то время как излучение на 655 нм в красной области соответствует переходу $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Полоса на 410 нм обусловлена $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ переходом. Следует

отметить, что в образце (d) последняя полоса всего в два раза меньше красной, несмотря на то, что для возбуждения уровня $^2\text{H}_{9/2}$ необходим трехступенчатый процесс. Механизмом возбуждения этого уровня может быть перенос энергии от возбужденного состояния Yb на $^4\text{F}_{9/2}$ уровень Er , так как разность энергий между $^4\text{F}_{9/2}$ и $^2\text{H}_{9/2}$ близка к энергии возбужденного иона иттербия. Однако, так как населенность $^4\text{F}_{9/2}$, вероятно, будет низкой, наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение ряда вышележащих уровней из хорошо заселенного $^4\text{S}_{3/2}$ уровня через перенос энергии от Yb иона, с последующим распадом этих высоколежащих уровней в $^2\text{H}_{9/2}$.

Апконверсия в неактивированном NCLM не была обнаружена. Интенсивность апконверсии NCLM: 0.2Er^{3+} значительно выше предела обнаружения; тем не менее, она на один или два порядка меньше, чем у Yb -допированных образцов, и, следовательно, апконверсионная люминесценция для образца, допированного только Er^{3+} , не очень хорошо видна на рисунке 5.5. Свечение апконверсии наблюдается со всех уровней: $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ и даже $^4\text{F}_{9/2}$. Отношение интенсивностей зеленой и красной линий ($I_{\text{S}+\text{H}}/I_{\text{F}}$) 30 для образца (b), 50 для образца (c) и 80 для образца (d). В то же время, соотношение значений пиков зеленой полосы апконверсии для образцов (d) и (b) 92. Последний эффект означает, что коэффициент поглощения эрбия на 980 нм в исследуемой матрице намного меньше, чем у иттербия. Изменение соотношения зеленого к красному с увеличением содержания иттербия довольно распространено, и это наблюдалось ранее для нескольких двойных молибдатных хостов ($\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{CaMoO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{PbLa}_2(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{SrY}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) [8, 144-145, 155-157].

Ионы-активаторы Er^{3+} являются центрами люминесценции исследуемых апконверсионных частиц, а сенсибилизирующие ионы Yb^{3+} увеличивают интенсивность апконверсионной люминесценции из-за эффективной передачи энергии от Yb^{3+} к Er^{3+} и более высокого коэффициента поглощения по сравнению с Эр. Эффект концентрационного тушения можно объяснить

вкладом переноса энергии между ближайшими ионами Er^{3+} и Yb^{3+} . С увеличением концентрации ионов Er^{3+} и Yb^{3+} расстояние между ионами Er^{3+} и Yb^{3+} снижается, что может способствовать безызлучательной передаче энергии, например, за счет диполь-дипольного или мультиполь-мультипольного взаимодействия [158]. Как показано на рисунке 5.5, более высокая интенсивность (d) NCLM: $0.05\text{Er}^{3+} 0.45\text{Yb}^{3+}$ обусловлена отношением $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+} = 9:1$, в то время как низкая интенсивность (c) NCLM: $0.1\text{Er}^{3+}, 0.2\text{Yb}^{3+}$ обусловлена неоптимальным отношением $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+} = 2:1$. Таким образом, более предпочтительное соотношение $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+} = 9:1$ индуцируется эффектом концентрационного тушения ионов Er^{3+} . Следовательно, более высокое содержание ионов Yb^{3+} , используемых в качестве сенсибилизатора и более низкое содержание ионов Er^{3+} , близкое к предпочтительному соотношению $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+} = 9:1$ может заметно повысить апконверсионную люминесценцию за счет эффективного переноса энергии. На отношение интенсивностей $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ переходов может влиять не только изменение вероятностей излучения из исходного уровня, но и вероятностей безызлучательной релаксации из $^4\text{F}_{7/2}$ уровня. Поскольку время жизни уровня $^4\text{F}_{7/2}$ сравнительно невелико, возбужденные ионы Er^{3+} в NCLM могут безызлучательно распасться в уровень $^2\text{H}_{11/2}$ с более высокой вероятностью по сравнению с уровнем $^4\text{S}_{3/2}$.

Логарифмическая зависимость интенсивности апконверсионного излучения на 525, 550 и 655 нм от мощности накачки в диапазоне от 20 до 110 мВт в NCLM: $0.05\text{Er}^{3+}, 0.45\text{Yb}^{3+}$ образце показаны на рисунке 5.6. В апконверсионном процессе интенсивность апконверсионного излучения I пропорциональна значению тангенса угла наклона n мощности накачки P , где n означает число фотонов накачки, необходимых для генерации одного фотона апконверсионного излучения [159].

Значения $n = 1.70$ и 1.68 для зеленой эмиссии на 525 и 550 нм, и $n = 1.56$ для красного излучения на 655 нм, соответственно, получены из рисунка 5.6. Эти результаты показывают, что механизм зеленого и красного апконверсионного излучения может объясняться двухфотонным

апконверсионным процессом в $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ допированных люминофорах [160-162].

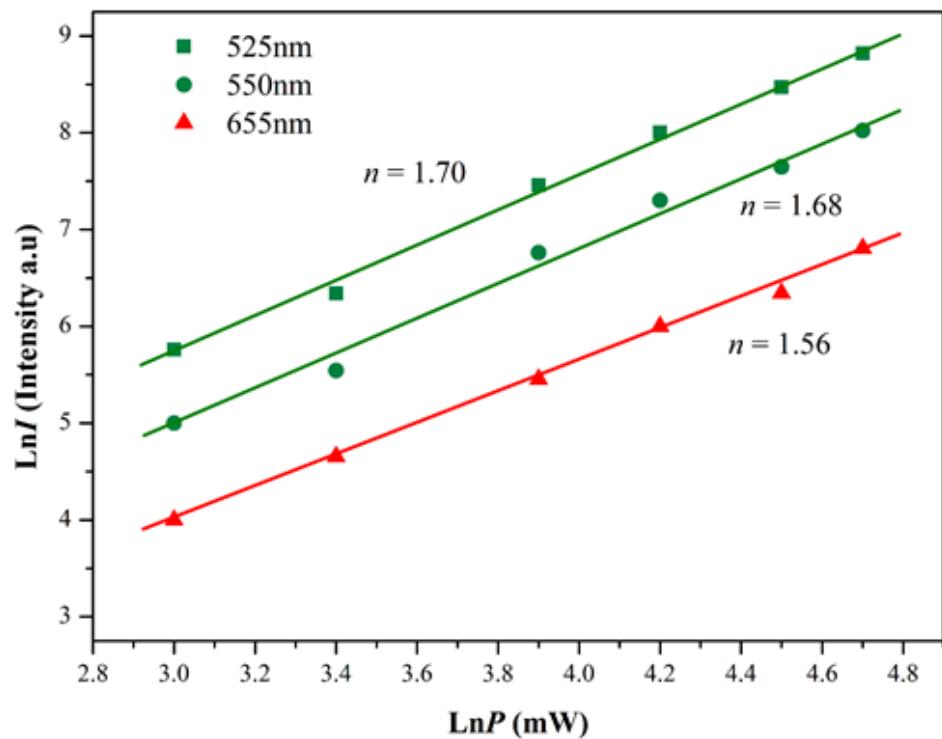


Рисунок 5.6. Логарифмическая зависимость интенсивности излучения апконверсии от мощности накачки в диапазоне от 20 до 110 мВт на 525, 550 и 655 нм в NCLM: 0.05 Er^{3+} , 0.45 Yb^{3+} образце.

На основании результатов анализа зависимости от мощности накачки, была построена схематическая диаграмма уровней энергии ионов активатора Er^{3+} и сенсибилизатора Yb^{3+} в NCLM: $x\text{Er}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}$ образцах и механизмов апконверсии, с учетом зеленого и красного излучения при возбуждении на длине волны лазера 980 нм (рисунок 5.7). Излучение апконверсии генерируются с помощью нескольких процессов поглощения основного состояния (GSA), переноса энергии (ETU), поглощения возбужденного состояния (ESA) и кросс-релаксации (CR).

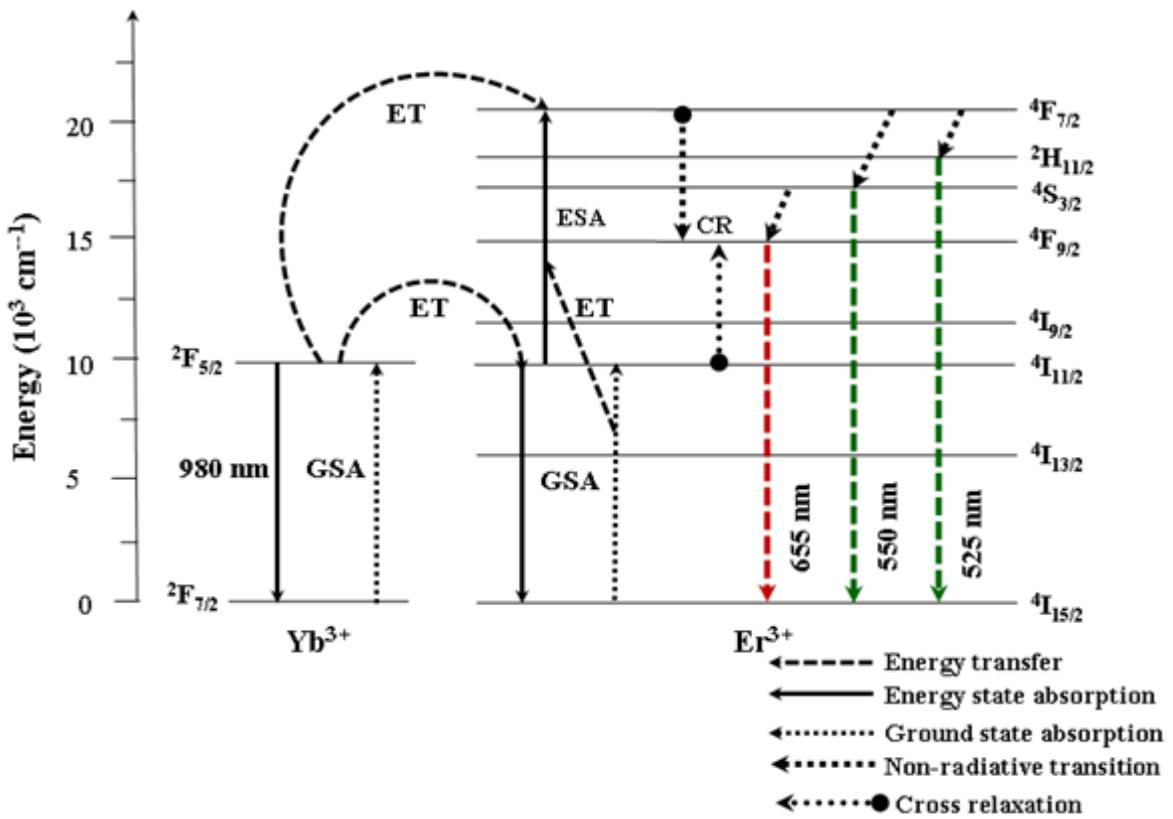


Рисунок 5.7. Схематическая диаграмма уровней энергии ионов Yb^{3+} (сенсибилизатора) и ионов Er^{3+} (активатора) в NCLM: $x\text{Er}^{3+}$, $y\text{Yb}^{3+}$ образце и механизмов зеленого и красного излучения апконверсии при лазерном возбуждении на 980 нм.

При возбуждении на длине волн 980 нм, Er^{3+} и Yb^{3+} ионы изначально возбуждаются из основного состояния в возбужденное состояние через процесс поглощения основного состояния (GSA) (Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$) и процесс переноса энергии (ETU) ${}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$, благодаря чему заселяется уровень ${}^4\text{I}_{11/2}$ в Er^{3+} иона. В случае зеленой люминесценции перенос энергии от уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ к уровню ${}^4\text{F}_{7/2}$ иона Er^{3+} может участвовать в трех возможных процессах [160-162]; (1)ESA: ${}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + \text{фотон} (980 \text{ нм}) \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$, (2) ETU: ${}^2\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ и (3) ETU: ${}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+})$. Эти три возможных процесса могут заселить уровень ${}^4\text{F}_{7/2}$ с уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ в Er^{3+} , а затем уровень ${}^4\text{F}_{7/2}$

быстро безызлучательно релаксирует в следующие более низколежащие $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$ уровни Er^{3+} из-за короткого времени жизни уровня $^4\text{F}_{7/2}$. В результате излучательные переходы $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ генерируют зеленое излучение на длинах волн 525 и 550 нм. Сильное подавление красной апконверсионной люминесценции в исследуемом образце аналогично эффекту в ранее изученных $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Er},\text{Yb}$ и $\text{CaGd}_2(\text{WO}_4)_4:\text{Er},\text{Yb}$ и отличает этот класс хостов от ряда других. Слабость красной полосы может быть обусловлена малой силой осциллятора на соответствующем переходе, либо слабостью механизмов заселения. Силы осциллятора можно рассчитать с помощью ДО-анализа, однако выполнить его не представилось возможным, поскольку спектры поглощения до сих пор не измерены. Уровень $^4\text{F}_{9/2}$ заселяется за счет безызлучательной релаксации: либо 1) от $^4\text{S}_{3/2}$ на уровень $^4\text{F}_{9/2}$ или 2) от $\text{I}_{11/2}$ на $\text{I}_{13/2}$, а затем накачивается на $^4\text{F}_{9/2}$; а также за счет кросс-релаксации (CR): либо через 3) $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} = ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ переходы [158-162] или 4) $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2} = ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, а затем с $^4\text{I}_{13/2}$ накачивается на $^4\text{F}_{9/2}$ [163]. И, наконец, уровень $^4\text{F}_{9/2}$ излучательно распадается в основное состояние на уровень $^4\text{I}_{15/2}$, и испускает излучение красного цвета на 655 нм [8, 144-145]. Высшие частоты в колебательном спектре как исследованных ранее мультикатионных молибдатов, так и молибдата, исследуемого в нашей работе, обусловлены исключительно колебаниями групп MoO_4 . Поэтому безызлучательные переходы 1) и 2) не должны сильно отличаться от одного молибдатного хоста к другому, и потому они не могут обеспечить изменение соотношения между зеленым и красным излучением в исследуемой группе хостов. Следовательно, можно предположить, что процессы 1) и 2) будут играть незначительную роль для исследуемого класса хостов. Кроме того, интенсивное красное свечение, наблюдавшееся в прозрачной керамике на основе α -сиалона (α -sialon Si_3N_4) [164] при соотношении Er/Yb 3/8, наиболее вероятно, связано с одним из указанных каналов кросс-релаксации. Кросс-релаксация в канале 3 $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} = ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ в нашем кристалле будет очень слабой, так как $^4\text{F}_{7/2}$ имеет сравнительно короткое время жизни, что подтверждается слабой

люминесценцией с этого уровня (Рис.5.5). Слабое красное свечение в нашем хосте свидетельствует о том, что характерное время кросс-релаксации в этом хосте существенно больше, чем характерное время безызлучательной депопуляции на уровнях $^4S_{3/2}$ и $^2H_{11/2}$. Механизм кросс-релаксации также не дает объяснения изменению соотношения интенсивностей полос при изменении концентрации, поскольку добавление Yb должно примерно одинаково сказаться на населенности участвующих в кросс-релаксации уровней как и на населенности стартовых уровней зеленой люминесценции.

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

5.4 Выводы Главы 5

- Тройные молибдатные люминофоры NCLM: xEr^{3+} , yYb^{3+} были успешно синтезированы микроволновым золь-гельным методом. Хорошо кристаллизовавшиеся частицы, сформированные после термической обработки при 900 °C в течение 16 ч показали тонкую и гомогенную морфологию с размером частиц 2-3 мкм. При возбуждении на 980 нм допированные апконверсионные частицы продемонстрировали сильную полосу излучения на 525 нм и слабую полосу излучения на 550 нм в зеленой области, которые соответствуют $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ переходам и очень слабую полосу излучения на 655 нм в красной области спектра, которая соответствует переходу $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Апконверсионная люминесценция в данном типе хоста весьма эффективно сенсибилизируется при добавлении иттербия. Оптимальное соотношение $Yb^{3+}:Er^{3+}$ равное 9:1 обусловлено эффектом концентрационного тушения в ионах Er^{3+} . Зависимость интенсивности апконверсионной люминесценции от мощности накачки является степенной, значения степени п

= 1.70 и 1.68 для зеленой эмиссии на 525 и 550 нм, соответственно, и $n = 1.56$ для красного излучения на 655 нм. В исследуемой группе хостов наблюдается изменение соотношения между зеленым и красным излучением при изменении концентрации редкоземельных ионов. Были рассмотрены 4 канала заселения стартового уровня красной люминесценции ${}^4F_{9/2} : 1)$ за счет безызлучательной релаксации с ${}^4S_{3/2}$ на уровень ${}^4F_{9/2}$, 2) за счет безызлучательной релаксации с $I_{11/2}$ на $I_{13/2}$ с последующей накачкой на ${}^4F_{9/2}$, за счёт поглощения из возбуждённого состояния и переноса возбуждения 3) за счет кросс-релаксации ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4F_{9/2} = {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ или 4) за счет кросс-релаксации ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} = {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, с последующей накачкой с ${}^4I_{13/2}$ на ${}^4F_{9/2}$. Указанное выше изменение соотношения интенсивностей полос не может быть объяснено безызлучательными переходами, поскольку высшие частоты в колебательном спектре мультиационных молибдатов обусловлены исключительно колебаниями групп MoO_4 , и, следовательно, вероятности безызлучательных переходов не должны сильно отличаться от одного молибдатного хоста к другому. Механизм кросс-релаксации также не дает объяснения изменению соотношения интенсивностей полос при изменении концентрации, поскольку добавление Yb должно примерно одинаково сказаться на населенности участвующих в кросс-релаксации уровней как и на населенности стартовых уровней зеленой люминесценции. Следовательно, наиболее вероятно, что изменение соотношения концентраций Er к Yb , а также изменение общей концентрации РЗЭ привело к искажению решетки матрицы, а следовательно к изменению вероятностей всех излучательных переходов, что в итоге и привело к наблюдаемому изменению соотношения интенсивностей полос люминесценции.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

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

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

- Нами были исследованы свойства ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в кристалле $\text{CsScF}_4\text{:Er,Yb}$ с точки зрения апконверсии. Было определено, что кристаллическая структура принадлежит к пространственной группе $Pnmp$. Было показано, что ионы Er и Yb занимают искаженные октаэдрические позиции Sc. Несмотря на наличие центра инверсии, наблюдалось яркое

видимое свечение с красным (${}^4F_{9/2}$), желто-зеленым (${}^4S_{3/2}$) и зеленым (${}^2H_{11/2}$) полосами сравнимой интенсивности при накачке на 970-980 нм. Перестроичные кривые апконверсионной люминесценции для CSF: Er максимизируется при длине волны накачки на 972 нм, в то время как перестройчные кривые для CSF: Er, Yb более уширенны и максимизируются на границе диапазона перестройки инфракрасного лазерного – на 969.7 нм. Апконверсия в CSF: Er представляет собой процесс из трех этапов для всех трех указанных полос; наклон логарифмической зависимости апконверсионной люминесценции от мощности накачки составляет 2.7 для красной, 2.9 для желто-зеленой и 2.7 для зеленой полосы. Наблюдаемые особенности этой зависимости для разных групп объясняются наличием кросс-релаксации. Вклад кросс-релаксации также объясняет различное соотношение между интенсивностью желто-зеленой и красной люминесценции в CSF: Er и CSF: Er, Yb. Апконверсия в CSF: Er, Yb представляет собой процесс, в два этапа для всех трех указанных полос; наклон логарифмической зависимости апконверсионной люминесценции от мощности накачки 1.5 для красной полосы и 1.9 для желто-зеленой и зеленой полос.

- Нами были исследованы свойства ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в кристалле $NaCaLn_{1-x-y}(MoO_4)_3:Er_x,Yb_y$ с точки зрения апконверсии. При возбуждении на 980 нм допированные апконверсионные частицы продемонстрировали сильную полосу излучения на 525 нм и слабую полосу излучения на 550 нм в зеленой области, которые соответствуют ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ переходам и очень слабую полосу излучения на 655 нм в красной области спектра, которая соответствует переходу ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Апконверсионная люминесценция в данном типе хоста весьма эффективно сенсибилизируется при добавлении иттербия. Оптимальное соотношение $Yb^{3+}:Er^{3+}$ равное 9:1 обусловлено эффектом концентрационного тушения в ионах Er^{3+} . Были вычислены значения тангенсов угла наклона n логарифмической зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции от мощности накачки. Значения $n = 1.70$ и 1.68 для зеленой эмиссии на 525 и 550 нм, соответственно, и $n = 1.56$ для красного излучения на 655 нм. В исследуемой группе хостов наблюдается

изменение соотношения между зеленым и красным излучением при изменении концентрации редкоземельных ионов. Были рассмотрены 4 канала заселения стартового уровня красной люминесценции $^4F_{9/2}$: 1) за счет безызлучательной релаксации с $^4S_{3/2}$ на уровень $^4F_{9/2}$, 2) за счет безызлучательной релаксации с $I_{11/2}$ на $I_{13/2}$ с последующей накачкой на $^4F_{9/2}$, за счёт поглощения из возбуждённого состояния и переноса возбуждения 3) за счет кросс-релаксации $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{9/2} = ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ или 4) за счет кросс-релаксации $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2} = ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, с последующей накачкой с $^4I_{13/2}$ на $^4F_{9/2}$. Указанное выше изменение соотношения интенсивностей полос не может быть объяснено безызлучательными переходами, поскольку высшие частоты в колебательном спектре мультиационных молибдатов обусловлены исключительно колебаниями групп MoO_4 , и, следовательно, вероятности безызлучательных переходов не должны сильно отличаться от одного молибдатного хоста к другому. Механизм кросс-релаксации также не дает объяснения изменению соотношения интенсивностей полос при изменении концентрации, поскольку добавление Yb должно примерно одинаково сказаться на населенности участвующих в кросс-релаксации уровней как и на населенности стартовых уровней зеленой люминесценции. Следовательно, наиболее вероятно, что изменение соотношения концентраций Er к Yb , а также изменение общей концентрации РЗЭ привело к искажению решетки матрицы, а следовательно к изменению вероятностей всех излучательных переходов, что в итоге и привело к наблюдаемому изменению соотношения интенсивностей полос люминесценции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Малаховский А.В., Соколов А.Э., Темеров В.Л. и др. Поляризованные спектры поглощения и спектроскопические параметры Tm^{3+} в монокристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ // ФТТ. 2008. № 50. С. 1237.
2. Jaque D., Enguita O., U. Caldiño G., Ramírez M. O., García Solé J. Optical characterization and laser gain modeling of a $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB) microchip laser crystal // Jour. Appl. Ph. 2001. № 90. P. 561.
3. Baraldi A., Capelletti R., Mazzera M. Hyperfine interactions in YAB:Ho³⁺: A high-resolution spectroscopy investigation // Phys.Rev.B 2007. **76**. P. 165130.
4. Koporulina E. V., Leonyuk N. I., Hansen D., Bray K. L. Flux growth and luminescence of Ho:YAl₃(BO₃)₄ and PrAl₃(BO₃)₄ crystals // J.Cryst.Growth 1998. Vol. 191. P. 767-773.
5. Reid M. F., Tanner P. A. Electronic spectra of Cs₂NaYbF₆ and crystal field analyses of YbX₆³⁻ (X=F, Cl, Br) // J.Phys.Chem. 2006. Vol. **110**. P. 14939-14942.
6. Loiko P. A., Khaidukov N. M., Mendez-Ramos J. et al. Up- and down-conversion emissions from Er³⁺ doped K₂YF₅ and K₂YbF₅ // J. Lumin. 2016. Vol. **170**. P. 1-7.
7. Lim C. S., Aleksandrovsky A. S., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Atuchin V. V. The modulated structure and frequency upconversion of CaLa₂(MoO₄)₄:Ho³⁺/Yb³⁺ phosphors prepared by microwave synthesis // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. **17**. P. 19278-19287.
8. Lim C. S., Atuchin V. V., Aleksandrovsky A. S., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S. Microwave Sol-Gel Synthesis of CaGd₂(MoO₄)₄:Er³⁺/Yb³⁺ Phosphors and Their Upconversion Photoluminescence Properties // J. Am. Ceram. Soc. 2015. Vol. **98**. P. 3223-3230.
9. Bertaina S., Gambarelli S., Tkachuk A. et al. Rare-earth solid-state qubits // Nat. Nanotechnol. 2007. Vol. 2. P. 39.

10. Guillot-Noël O., Goldner Ph., Antic-Fidancev E., Le Gouët J. L. Analysis of magnetic interactions in rare-earth-doped crystals for quantum manipulation // Phys. Rev. B 2005. Vol. 71. P. 174409.
11. Giraud R., Wernsdorfer W., Tkachuk A. M., Mailly D., Barbara B. Nuclear Spin Driven Quantum Relaxation in LiY_{0.998}Ho_{0.002}F₄ // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. P. 057203.
12. Hao S., Sun L., Chen G. et al. Synthesis of monoclinic Na₃ScF₆:1 mol%Er³⁺/2 mol% Yb³⁺ microcrystals by facile hydrothermal approach // J. Alloys Compd. 2012. Vol. **522**. P. 74-77.
13. Teng X., Zhu Y., Wei W., Wang S., Capobianco J. A. et al. Lanthanide-Doped Na_xScF_{3+x} Nanocrystals: Crystal Structure Evolution and Multicolor Tuning // J.Am.Chem.Soc. 2012. Vol. **134**. P. 8340-8343.
14. Fu H., Yang G., Gai S., Niu Na et al. Color-tunable and enhanced luminescence of well-defined sodium scandium fluoride nanocrystals // Dalton Trans. 2013. Vol. **42**. P. 7863.
15. Gschneidner K. A, Cappellen J. 1787–1987 Two hundred Years of Rare Earths // Rare Earth Information Center, IPRT, North-Holland. 1987. IS-RIC 10.
16. McCarthy D. D., Seidelmann P. K. TIME from Earth Rotation to Atomic Physics. 2009. Weinheim: Wiley-VCH. ch. 10 & 11. ISBN-13: 978-3527407804.
17. Kogel J. E., Trivedi N. C., Barker J. M., Krukowski S. T. Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses // Littleton, CO: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. 2006. P. 769–792.
18. Song Xin, Chang Moon-Hwan, Pecht M. Rare-Earth Elements in Lighting and Optical Applications and Their Recycling // JOM 2013. Vol. 65. Issue 10. P. 1276-1282.
19. Mikami M., Watanabe H., Uheda K. et al. New phosphors for white LEDs: *Material Design Concepts* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2009. Vol. 1. P. 1-10.

20. Mueller-Mach R., Mueller G. O., Krames M. R., Trottier T. High-power phosphor-converted lightemitting diodes based on III-nitrides // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2002. Vol. 8 P. 339.
21. Mueller G. O., Mueller-Mach R. White light-emitting diodes for illumination // Proc. SPIE 2000. Vol. 3938. P. 30.
22. Mueller-Mach R., Mueller G., Krames M. R. et al. Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode // Phys. Status Solidi (A) 2005. Vol. 202. P. 1727.
23. Uheda T., Hirosaki N., Yamamoto Y. et al. Luminescence properties of a red phosphor, CaAlSiN₃: Eu for white light-emitting diodes // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. Vol. 9. P. 46-48.
24. Zeng Q., Tanno H., Egoshi K., Tanamachi N., Zhang S. Ba₅SiO₄Cl₆:Eu²⁺: An intense blue emission phosphor under vacuum ultraviolet and near-ultraviolet excitation // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88 P. 051906.
25. Pan Y., Wu M., Su Q. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods // J. Phys. Chem. Solids 2004. Vol. 65. P. 845.
26. Mohapatra M., Naik Y. P., Natarajan V. et al. Rare earth doped lithium titanate (Li₂TiO₃) for potential phosphor applications // J. Lumin. 2010. Vol. 130. P. 2402.
27. Mai H.-X., Zhang Y.-W., Si R. et al. High-Quality Sodium Rare-Earth Fluoride Nanocrystals: Controlled Synthesis and Optical Properties // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 6426.
28. Allison S. W., Gillies G. T. Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications // Rev. Sci. Instrum. 1997. Vol. 68. P. 1997.
29. Shionoya S., Yen W.M., Yamamoto H. Phosphor Handbook // Boca Raton, FL: CRC Press. 2006. P. 455.
30. Rao R.P. Preparation and Characterization of Fine-Grain Yttrium-Based Phosphors by Sol-Gel Process // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 189.

31. Sun X.-D., Gao C., Wang J., Xiang X.-D. Multi-wavelength lasing oscillation of a Vernier-type unidirectional Er³⁺-doped fiber compound ring // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70. P. 3353.
32. Duarte F. J. Tunable Laser Applications // New York: CRC Press, Taylor & Francis Group. 2009.
33. Islam M. N. Raman amplifiers for telecommunications // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2002. Vol. 8. P. 548.
34. Tanabe S. Optical properties and local structure of rare-earth-doped amplifier for broadband telecommunication // J. Alloy. Compd. 2006. Vol. 408-412. P. 675-679.
35. Duarte F. J. Tunable Laser Applications // New York: CRC Press, Taylor & Francis Group. 2009.
36. Härkönen G., Leppänen M., Soininen E., Törnqvist R., Viljanen J. Multicolour thin film electroluminescent displays: a new application of rare earth metals // J. Alloy. Compd. 1995. Vol. 225. P. 552.
37. Kenyon A. J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics // Prog. Quantum Electron. 2002. Vol. 26. P. 225.
38. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров: учеб. // М.: изд-во Наука. 1977. 319 с.
39. Мак А. А., Сомс Л. Н., Фромзель В. А., Яшин В. Е. Лазеры на неодимовом стекле // М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1990. 288 с. ISBN 5-02-014182-8
40. Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 139.
41. Güdel H. U. Topics in Current Chemistry // Springer, New York 2001. Vol. 214. P.1.
42. Gamelin D. R., Güdel H. U. Design of Luminescent Inorganic Materials: New Photophysical Processes Studied by Optical Spectroscopy // Acc. Chem. Res. 2000. Vol. 33. P. 235.
43. Auzel F. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer // Proc. IEEE 1973. Vol. 61. P. 758.

44. Wright J. Topics in Applied Physics // Springer, New York. 1976. Vol. 15 p. 239.
45. Auzel F. Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb³⁺ & Tm³⁺ dans un tungstate mixte et dans un verre germanate // C. R. Acad. Sci. 1966. Vol. 263. P. 819.
46. Pollnau M., Gamelin D. R., Lüthi S. R., Güdel H. U. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal ion system // Phys. Rev. B 2000. Vol. 61. P. 3337-3346.
47. Wenger O. S., Güdel H. U. Chemical Tuning of the Photon Upconversion Properties in Ti²⁺-Doped Chloride Host Lattices // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. P. 5747.
48. Jacobsen S. M., Güdel H. U. Higher excited state luminescence in Ti²⁺:MgCl₂ Dynamics of radiative and nonradiative processes // J. Lumin. 1989. Vol. 43. P. 125.
49. Moncorgé R., Auzel F., Breteau J. M. Excited state absorption and energy transfer in the infrared laser material MgF₂: Ni²⁺ // Philos. Mag. B 1985. Vol. 51. P. 489.
50. Wenger O. S., Güdel H. U., Valiente R. Luminescence upconversion under high pressure in Ni²⁺ doped CsCdCl₃ // High-Pressure Res. 2002. Vol. 22. P. 57.
51. Wenger O. S., Güdel H. U., Valiente R. Optical spectroscopy of the Ni²⁺-doped layer perovskites Rb₂MCl₄(M=Cd,Mn): Effects of Ni²⁺-Mn²⁺ exchange interactions on the Ni²⁺ absorption, luminescence, and upconversion properties // Phys. Rev. B 2001, 64, 235116.
52. Gamelin D. R., Güdel H. U. Two-Photon Spectroscopy of d3 Transition Metals: Near-IR-to-Visible Upconversion Luminescence by Re⁴⁺ and Mo³⁺ // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. P. 12143.
53. Gamelin D. R., Güdel H. U. Excited-State Dynamics and Sequential Two-Photon Upconversion Excitation of Mo³⁺-Doped Chloro- and Bromo-elpasolites // J. Phys. Chem. B 2000. Vol. 104. P. 10222.

54. Gamelin D. R., Güdel H. U. Spectroscopy and Dynamics of Re⁴⁺ Near-IR-to-Visible Luminescence Upconversion // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38. P. 5154.
55. Wermuth M., Güdel H. U. Luminescence spectroscopy and NIR to VIS upconversion of Cs₂GeF₆: 2% Re⁴⁺ // J. Phys. Condens. Matter 2001. Vol. 13. P. 9583.
56. Wermuth M., Güdel H. U. Upconversion luminescence in a 5d transition-metal ion system: Cs₂ZrCl₆ : Os⁴⁺ // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 281. P. 81.
57. Wermuth M., Güdel H. U. NIR to VIS up-conversion in Os⁴⁺-doped halide compounds // J. Lumin. 2000. Vol. 87–89. P. 1014.
58. Wermuth M., Güdel H. U. Photon Avalanche in Cs₂ZrBr₆:Os⁴⁺ // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 10102.
59. Wermuth M., Güdel H. U. Photon avalanche in Cs₂ZrCl₆: Os⁴⁺ // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. P. 1393.
60. Menyuk N., Dwight K., Pierce J. W., NaYF₄:Yb,Er – an efficient upconversion phosphor // Appl. Phys. Lett. 1972. Vol. 21. P. 159.
61. Kano T. , Suzuki T., Suzuki A., Minagawa S. Fabrication of efficient upconversion type green LED using NaYF₄-Yb,Er phosphor // J. Electrochem. Soc. 1973. Vol. 120. P. C87.
62. Scheps R. Upconversion laser processes // Prog. Quantum Electron. 1996. Vol. 20. P. 271.
63. Lenth W., Macfarlane R. M. Upconversion Lasers // Opt. Photon. News 1992. Vol. 3. P. 8.
64. Lenth W., Macfarlane R. M. Excitation mechanisms for upconversion lasers // J. Lumin. 1990. Vol 45. P. 346.
65. Joubert M. F., Guy S., Jacquier B. Model of the photon-avalanche effect // Phys. Rev. B 1993. Vol. 48. P. 10031.
66. Shalav A., Richards B. S., Trupke T., Krämer K. W., Güdel H. U. Application of NaYF₄:Er³⁺ up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 013505.

67. Strohhofer C., Polman A. Relationship between gain and Yb³⁺ concentration in Er³⁺-Yb³⁺ doped waveguide amplifiers // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 4314.
68. Kik P. G., Polman A. Cooperative upconversion as the gain-limiting factor in Er doped miniature Al₂O₃ optical waveguide amplifiers // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 5008.
69. Downing E., Hesselink L., Ralston J., Macfarlane R. M. A three-color, solid-state, three-dimensional display // Science 1996. Vol. 273 P. 1185.
70. Krämer K. W., Biner D., Frei G. , Güdel H. U., Hehlen M. P., Lüthi S. R. Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 1244.
71. Aebischer A., Hostettler M., Hauser J., Krämer K., Weber T., Güdel H.-U., Burgi H.-B. Structural and Spectroscopic Characterization of Active Sites in a Family of Light-Emitted Sodium Lanthanide Tetrafluorides // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. **45**. P. 2802-2806.
72. Aebischer A., Heer S., Biner D., Krämer K., Haase M., Güdel H. U. Visible light emission upon near-infrared excitation in a transparent solution of nanocrystalline β-NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ // Chem. Phys. Lett. 2005. Vol. 407. P. 124.
73. Suyver J. F., Grimm J., Krämer K. W., Güdel H. U. Highly efficient near-infrared to visible up-conversion process in NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ // J. Lumin. 2005. Vol. 114. P. 53.
74. Suyver J. F., Grimm J., van Veen M. K., Biner D., Krämer K. W., Güdel H. U. Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺ // J. Lumin. 2006. Vol. 117. P. 1.
75. Suyver J. F., Aebischer A., Garca-Revilla S., Gerner P., Güdel H. U. Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence // Phys. Rev. B 2005. Vol. 71. P. 125123.
76. Cherepakhin A. V., Zaitsev A. I., Aleksandrovsky A. S., Zamkov A. V. Optical and nonlinear optical properties of orthorhombic BiB₃O₆ // Opt. Mater. 2012. № 34. C. 790-792.

77. Krupke W. F. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y_2O_3 and LaF_3 , single crystals. // Phys. Rev. 1966. Vol. 145. C. 325.
78. Chen Xueyuan, Luo Zundu, Jaque D., Romero J. J., J. Garcia Sole. J. Comparison of optical spectroscopy of Nd^{3+} in $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (NAB), $\text{Nd:GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (NGAB) and $\text{Nd:Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NGYAB) crystals // Phys.: Condens. Matter. 2001. Vol. 13. C. 1171.
79. Weber M. J., Varitimos T. E., Matsinger B. H.. Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate // Phys. Rev. 1973. Vol B8. C. 47.
80. Kaminskii A. A., Li L. Analysis of spectral lines intensities of IE ions in crystal systems // Phys. Stat. Sol. (a) 1974. Vol. 26. C. 593.
81. Krupke W. F. Radiative Transition Probabilities Within the 4f Ground Configuration of Nd:YAG // IEEE J. Quant. Electron. 1971. Vol. QE-7. C. 153.
82. Krupke W. F. Transition probabilities in Nd:GGG // Opt. Commun 1974. Vol. 12. C. 210.
83. Goldner P. Accuracy of the Judd – Ofelt theory // Mol. Phys. 2003. Vol. 101. C. 903.
84. Каминский А. А., Ли Л. Параметр спектроскопического качества лазерных сред с ионами Ne^{3+} // Письма в ЖТФ. 1975. № 1. С. 567.
85. Krupke W. F. Induced-emission cross-sections in neodymium laser glasses. // IEEE J. Quan 1974. Vol. QE-10. C. 450.
86. Malakhovskii A. V., Kutsak T. V., Sukhachev A. L., Aleksandrovsky A. S., Krylov A. S., Gudim I. A., Molokeev M. S. Spectroscopic properties of $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal // Chem. Phys. 2014. Vol. **428**. P. 137-143.
87. Gruber J. B., Seltzer M. D., Pugh V. J., Richardson F. S. Electronic energy-level structure of trivalent holmium in yttrium aluminum garnet // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77. P. 5882.
88. Карлов Н. В. Лекции по квантовой электронике // М. Наука 1983. 320c.
89. Aleksandrovsky A. S., Krylov A. S., Malakhovskii A. V., Voronov V. N. Luminescence spectra of Ho^{3+} in distorted parity-breaking HoF_6^{3-} octahedra // J. Lumin. 2012. Vol. **132**. P. 690-692.

90. Rao R. P. Tm³⁺ activated lanthanum phosphate: a blue PDP phosphor // J. Lumin. 2005. Vol. **113**. P. 271-278.
91. Wang F., Deng R. R., Wang J. et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles // Nat. Mater. 2011. Vol. **10**. P. 968-973.
92. Kuningas K., Rantanen T., Karhunen U., Lovgren T., Soukka T. Simultaneous Use of Time-Resolved Fluorescence and Anti-Stokes Photoluminescence in Bioaffinity Assay // Anal. Chem. 2005. Vol. **77**. P. 2826-2834.
93. Soukka T., Kuningas K., Rantanen T., Haaslahti V., Lovgren T. Photochemical Characterization of Up-Converting Inorganic Lanthanide Phosphors as Potential Labels // J. Fluoresc. 2005. Vol. **15**. P. 513-528.
94. Shi L., Li C., Shen Q., Qiu Z. White upconversion emission in Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺codoped LiTaO₃polycrystals // J. Alloys Compd. 2014. Vol. **591** P. 105–109.
95. Ferreira E. A., Cassanjes F. C., Poirier G. Crystallization behavior of a barium titanate tellurite glass doped with Eu³⁺ and Er³⁺ // Opt. Mater. 2013. Vol. **35** P. 1141–1145.
96. Teshima K., Lee S., Shikine N., Wakabayashi T. et al. Flux Growth of Highly Crystalline NaYF₄:Ln (Ln=Yb, Er, Tm) Crystals with Upconversion Fluorescence // Cryst. Growth Des. 2011. Vol. **11**. P. 995–999.
97. Shalav A., Richards B. S., Green M. A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion // Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2007. Vol. **91**. P. 829–842.
98. Li X., Zhao D., Zhang F. Multifunctional Upconversion-Magnetic Hybrid Nanostructured Materials: Synthesis and Bioapplications // Theranostics 2013. Vol. **3**. P. 292–305.
99. Lim C. S., Aleksandrovsky A. S., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Atuchin V. V. Microwave sol-gel synthesis and upconversion photoluminescence properties of CaGd₂(WO₄)₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphors with incommensurately modulated structure // J. Solid State Chem. 2015. Vol. **228**. P. 160-166.

100. Aleksandrovsky A. S., Gudim I. A., Krylov A. S., Malakhovskii A. V., Temerov V. L. Upconversion luminescence of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:(\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+})$ crystals // J.Alloys Compd. 2010. Vol. **496**. P. L18-L21.
101. Hao S., Sun L., Chen G. et al. Synthesis of monoclinic $\text{Na}_3\text{ScF}_6:1 \text{ mol\% Er}^{3+}/2 \text{ mol\% Yb}^{3+}$ microcrystals by a facile hydrothermal approach // J.Alloys Compd. 2012. Vol. **522**. P. 74-77.
102. Teng X., Zhu Y., Wei W., et al. Lanthanide-Doped $\text{Na}_x\text{ScF}_{3+x}$ Nanocrystals: Crystal Structure Evolution and Multicolor Tuning // J.Am.Chem.Soc. 2012. Vol. **134**. P. 8340-8343.
103. Fu H., Yang G., Gai S., Niu N., et al. Color-tunable and enhanced luminescence of well-defined sodium scandium fluoride nanocrystals // Dalton Trans. 2013. Vol. **42**. P. 7863-7870.
104. He X., Yan B. A novel Sc^{3+} -containing fluoride host material for down- and up-conversionluminescence // J. Mater. Chem. C 2013. Vol. **1**. P. 3910-3912.
105. He X., Yan B. Novel series of quaternary fluoride nanocrystals: room-temperature synthesis and down-shifting/up-converting multicolor fluorescence // J. Mater. Chem. C 2013. Vol. **2**. P. 2368.
106. Krylov A. S., Molokeev M. S., Misyl S. V., et al. Crystal structure and phase transitions of a layered perovskite-like CsScF_4 crystal // CrysEngComm. 2016. Vol. **18**. P. 8472.
107. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
108. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // ActaCryst. A. 1976. Vol. 32. P. 751-767.
109. Malakhovskii A. V., Sukhachev A. L., Gnatchenko S. L., et al. Spectroscopic properties and energy levels of Yb^{3+} ion in huntite structure // J.Alloys Compd. 2009. Vol. **476**. P. 64–69.

110. Rico M., Pujol M. C., Diaz F., Zaldo C. Effects of sample orientation and erbium concentration // *Appl.Phys.B* 2001 Vol. **72**. P. 157-162.
111. Vetrone F., Boyer J.-C., Capobianco J. A., Speghini A., Bettinelli M. 980 nm excited upconversion in an Er-doped ZnO-TeO₂ glass // *Appl.Phys.Lett.* 2002. Vol. **80**. P. 1752-1754.
112. DaCosta M. V., Doughan S., Han Y., Krull U. J. Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review // *Anal. Chim. Acta* 2014 Vol. 832. P. 1-33.
113. Chen Y. J., Zhu H. M., Lin Y. F., Gong X. H., Luo Z. D., Huang Y. D. Efficient diode-pumped continuous-wave monolithic 1.9 μm micro-laser based on Tm³⁺:BaGd₂(MoO₄)₄ cleaved plate // *Opt. Mat.* 2013. Vol. 35. P. 1422-1425.
114. Zhang C., Sun L. D., Zhang Y. W., Yan C. H. Rare earth upconversion nanophosphors: synthesis, functionalization and application as biolabels and energy transfer donors // *J. Rare Earths* 2010. Vol. 28. P. 807-819.
115. Atuchin V. V., Chimitova O. D., Gavrilova T. A., Molokeev M. S., Kim S.-J., Surovtsev N. V., Bazarov B. G. Synthesis. Structural and vibrational properties of microcrystalline RbNd(MoO₄)₃ // *J. Cryst. Growth* 2011. Vol. 318. P. 683-686.
116. Morozov V. A., Bertha A., Meert K. W., Van Rompaey S., et al. Incommensurate Modulation and Luminescence in the CaGd₂(1-x)Eu_{2x}(MoO₄)₄(1-y)(WO₄)_{4y}(0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1) Red Phosphors // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 4387-4395.
117. Shi P. L., Xia Z. G., Molokeev M. S., Atuchin V. V. Crystal chemistry and luminescence properties of red-emitting CsGd_{1-x}Eux(MoO₄)₂ solid-solution phosphors // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 9669-9676.
118. Atuchin V. V., Aleksandrovsky A. S., Chimitova O. D., et al. Electronic structure of RbSm(MoO₄)₂ and chemical bonding in molybdates // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 1805-1815.

119. Lim C. S. Highly modulated structure and upconversion photoluminescence properties of $\text{PbGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ // Mater. Res. Bull. 2016. Vol. 75. P. 211-216.
120. Chimitova O. D., Atuchin V. V., Bazarov B. G., Molokeev M. S., Bazarova Z. G. The formation and structural parameters of new double molybdates $\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) // Proc. SPIE 2013. Vol. 8771 P. 87711A.
121. Guo C. F., Yang H. K., Jeong J.-H. Preparation and luminescent properties of phosphor $\text{MGd}_2(\text{MoO}_4)_4: \text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba) // J. Lumin. 2010. Vol. 130 P. 1390-1393.
122. Sun J. Y., Lan Y. J., Xia Z. G., Du H. Y. Sol-gel synthesis and green upconversion luminescence in $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ phosphors // Opt. Mater. 2011. Vol. 33. P. 576-581.
123. Liao J. S., Zhou D., Yang B., Liu R. Q., Zhang Q., Zhou Q. H. Sol-gel preparation and photoluminescence properties of $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors // J. Lumin. 2013. Vol. 134. P. 533-538.
124. Chen F. R., Xia Z. G., Molokeev M. S., Jing X. P. Effects of composition modulation on the luminescence properties of Eu^{3+} doped $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Lu}(\text{MoO}_4)_2$ solid-solution phosphors // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 18078-18089.
125. Tang J. F., Cheng C. H., Chen Y. J., Huang Y. D. Yellow-green upconversion photoluminescence in $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ co-doped $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 609. P. 268-273.
126. Zhang W. T., Li J. F., Wang Y. L., Long J. P., Qiu K. H. Synthesis and luminescence properties of red phosphors for white light, $\text{BO}_{33x}\text{AG}_x:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{AG} = \text{SO}_4^{2-}$ of $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ emitting diodes // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 635. P. 16-20.
127. Mo F. W., Zhou L., Pang Q., Gong F. Z., Liang Z. J. Potential red-emitting $\text{NaGd}(\text{MO}_4)_2:\text{R}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$, $\text{R} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$) phosphors for white light emitting diodes applications // Ceram. Inter. 2012. Vol. 38. P. 6289-6294.

128. Li G. H., Lan S., Li L. L., et al. Tunable luminescence properties of NaLa(MoO₄)₂:Ce³⁺,Tb³⁺ phosphors for near UV-excited white light-emitting-diodes // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 513. P. 145-149.
129. Liao J. S., Huang H. Z., You H. Y., et al. Photoluminescence properties of NaGd(MoO₄)₂:Eu³⁺ nanophosphors prepared by sol-gel method // Mater. Res. Bull. 2010. Vol. 45. P. 1145-1149.
130. Cao F.-B., Li L.-S., Tian Y.-W., Wu X.-R. Sol-gel synthesis of red-emitting [Na_{0.6}La_{0.8-x}Eux]₂(MoO₄)₃ phosphors and improvement of its luminescent properties by the co-doping method // Opt. Laser Tech. 2014. Vol. 55. P. 6-10.
131. Kuz'micheva G. M., Lis D. A., Subbotin K. A., Rybakov V. B., Zharikov E. V. Growth and structural X-ray investigations of scheelite-like single crystals Er, Ce:NaLa(MoO₄)₂ and Yb:NaGd(WO₄)₂ // J. Crys. Growth 2005. Vol. 275. P. e1835- e1842.
132. Lu X. A., You Z. N., Li J. F., et al. Optical absorption and spectroscopic characteristics of Tm³⁺ ions doped NaY(MoO₄)₂ crystal // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 458. P. 462-466.
133. Li X. Z., Lin Z. B., Zhang L. Z., Wang G. F. Growth, thermal and spectral properties of Nd³⁺-doped NaGd(MoO₄)₂ crystal // J. Crys. Growth 2006. Vol. 290. P. 670-673.
134. Voron'ko Y. K., Subbotin K. A., Shukshin V. E., Lis D. A., Ushakov S. N., Popov A. V., Zharikov E. V., Growth and spectroscopic investigations of Yb³⁺-doped NaGd(MoO₄)₂ and NaLa(MoO₄)₂ - new promising laser crystals // Opt. Mater. 2009. Vol. 29. P. 246-252.
135. Lin H., Yan X. H., Wang X. F. Controllable synthesis and down-conversion properties of flower-like NaY(MoO₄)₂ microcrystals via polyvinylpyrrolidone-mediated // J. Solid State. Chem. 2013. Vol. 204. P. 266-271.
136. Li G. H., Li L. L., Li M. M., et al. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of NaLa(MoO₄)₂:Eu³⁺,Tb³⁺ phosphors // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 550. P. 1-8.

137. Huang Y., Zhou L. Q., Yang L., Tang Z. W. Self-assembled 3D flower-like NaY(MoO₄)₂:Eu³⁺ microarchitectures: Hydrothermal synthesis, formation mechanism and luminescence properties // Opt. Mater. 2011. Vol. 33. P. 777-782.
138. Li L. L., Zi W. W., Li G. H., et al. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of NaLa(MoO₄)₂:Dy³⁺ phosphor // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 191. P. 175-180.
139. Tian Y., Chen B. J., Tian B. N., et al. Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of dendrite-like NaY(MoO₄)₂:Tb³⁺ phosphor // Physica B 2012. Vol. 407. P. 2556-2559.
140. Zhang J. C., Wang X. F., Zhang X. H., Zhao X. D., Liu X. Y., Peng L. P. Microwave synthesis of NaLa(MoO₄)₂ microcrystals and their near-infrared luminescent properties with lanthanide ion doping (Er³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺) // Inorg. Chem. Commun. 2011. Vol. 14. P. 1723-1727.
141. Park S. W., Moon B. K., Choi B. C., Jeong J. H., Bae J. S., Kim K. H. Red photoluminescence of pulsed laser deposited Eu:NaY(MoO₄)₂ thin film phosphors on sapphire substrates // Curr. Appl. Phys. 2012. Vol. 12. P. S150-S155.
142. Rybakov K. I., Olevsky E. A., Krikun E. V. Microwave sintering: Fundamentals and modeling // J. Am. Ceram. Soc. 2013. Vol. 96. P. 1003-1020.
143. Kitchen H. J., Vallance S. R., Kennedy J. I., et al. Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: From fundamentals to manufacturing // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 1170-1206.
144. Lim C. S. Cyclic MAM synthesis and upconversion photoluminescence properties of CaMoO₄:Er³⁺/Yb³⁺ particles // Mater. Res. Bull. 2012. Vol. 47. P. 4220-4225.
145. Lim C. S. Preparation of PbLa₂(MoO₄)₂:Er³⁺/Yb³⁺ particles via microwave sol-gel route and upconversion photoluminescence properties // Ceram. Inter. 2015. Vol. 41. P. 12464-12470.

146. Hazen R. M., Finger L. W., Mariathasan J. W. E. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates // *J. Phys. Chem. Solids* 1985. Vol. 46. P. 253-263.
147. Stevens S. B., Morrison C. A., Allik T. H., Rheingold A. L., Haggerty B. S. NaLa(MoO₄)₂ as a laser host material // *Phys. Rev. B* 1991. Vol. 43. P. 7386-7394.
148. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst. A* 1976. Vol. 32. P. 751-767.
149. Atuchin V. V., Grossman V. G., Adichtchev S. V., Surovtsev N. V., Gavrilova T. A., Bazarov B. G. Structural and vibrational properties of microcrystalline TlM(MoO₄)₂ (M = Nd, Pr) molybdates // *Opt. Mater.* 2012. Vol. 34. P. 812-816.
150. Atuchin V. V., Aleksandrovsky A. S., Chimitova O. D., Krylov A. S., et al. Synthesis and spectroscopic properties of multiferroic Tb₂(MoO₄)₃ // *Opt. Mater.* 2014. Vol. 36. P. 1631-1635.
151. Atuchin V. V., Aleksandrovsky A. S., Chimitova O. D., et al. Synthesis and spectroscopic properties of monoclinic Eu₂(MoO₄)₃ // *Phys. Chem. C* 2014. Vol. 118. P. 15404-15411.
152. Atuchin V. V., Gavrilova T. A., Grivel J.-C. Electronic structure of layered titanate Nd₂Ti₂O₇ // *Surf. Sci.* 2008. Vol. 602. P. 3095-3099.
153. Atuchin V. V., Adichtchev S. V., Bazarov B. G., et al. Electronic structure and vibrational properties of KRbAl₂B₂O₇ // *Mater. Res. Bull.* 2013. Vol. 48. P. 929-934.
154. Atuchin V. V., Zhu L., Lee S. H., Kim D. H., Lim C. S. Microwave-assisted solvothermal synthesis of Sr₃V₂O₈ nanoparticles and their spectroscopic properties // *Asian J. Chem.* 2014. Vol. 26. P. 1290-1292.
155. Lim C. S. Preparation of CaLa₂(MoO₄)₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphors via the microwave-modified sol-gel route and the upconversion of their photoluminescence properties // *Mater. Res. Bull.* 2014. Vol. 60. P. 537-542.

156. Lim C. S. Upconversion photoluminescence properties of SrY₂(MoO₄)₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphors synthesized by a cyclic microwave-modified sol-gel method // Inf. Phys. Tech. 2014. Vol. 67. P. 371-376.
157. Sun J. Y., Zhang W., Zhang W. H., Du H. Y. Synthesis and two-color emission properties of BaGd₂(MoO₄)₄:Eu³⁺,Er³⁺,Yb³⁺ phosphors // Mater. Res. Bull. 2012. Vol. 47. P. 786-789.
158. Auzel F., Baldacchini G., Laversenne L., Boulon G. Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb³⁺, Er³⁺, and Ho³⁺ doped Y₂O₃ // Opt. Mater. 2003. Vol. 24. P. 103-109.
159. Guo H., Dong N., Yin M., Zhang W. P., Lou L. R., Xia S. D. Visible Upconversion in Rare Earth Ion-Doped Gd₂O₃ Nanocrystal // J. Phys. Chem. B 2004. Vol. 108. P. 19205-19209.
160. Du H. Y., Lan Y. J., Xia Z. G., Sun J. Y. Synthesis and upconversion luminescence properties of Yb³⁺/Er³⁺ codoped BaGd₂(MoO₄)₄ powder // Mater. Res. Bull. 2009. Vol. 44. P. 1660-1662.
161. Li B., Joshi B., Kshetri Y. K., Adhikari R., Gracia R. N., Lee S. W. Upconversion luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺ in transparent a-Sialon ceramics // Opt. Mater. 2015. Vol. 39. P. 239-246.
162. Chung J. H., Lee J.-I., Ryu S.-L., Ryu J. H. Visible green upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺ co-doped CaWO₄ particles // Ceram. Int. 2013. Vol. 39. P. S369-S372.
163. Castañeda J., Meneses-Nava M. A., Barbosa-García O., de la Rosa-Cruz E., Mosiño J. F. The red emission in two and three steps up-conversion process in a doped erbium SiO₂-TiO₂ sol-gel powder // J. Lumin. 2003. Vol. 102-103. P. 504-509.
164. Li B., Joshi B., Kshetri Y. K., Adhikari R., Narro-Gracia R., Lee S. W. Upconversion luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺ in transparent a-Sialon ceramics // Opt. Mater. 2015. Vol. 39. P. 239-246.