10

Исследование люминесцентных свойств фторидного стекла ZBLAN:Er^{3+}/Ho^{3+} при лазерном возбуждении на длине волны $1.94\,\mu$m

© В.А. Еголин, А.П. Савикин, С.В. Курашкин, А.В. Маругин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

e-mail: vitaly.egolin@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2024 г.
В окончательной редакции 07.05.2025 г.
Принята к публикации 02.06.2025 г.

Синтезирована серия образцов фторидного стекла состава ZBLAN:1%Er^{3+}, ZBLAN:1%Ho^{3+}, ZBLAN:1%Er^{3+}+X%Ho^{3+} ($X = 0.25, 0.5, 1$ mol.%). На основе спектров пропускания соединений ZBLAN:1%Ho^{3+} и ZBLAN:1%Er^{3+} определены параметры интенсивности Джадда-Офельта для ионов Ho^{3+} и Er^{3+} в синтезированных образцах. Проведены исследования ап-конверсионной люминесценции стекла ZBLAN:Er^{3+}/Ho^{3+} при возбуждении излучением Tm^{3+}:YAP-лазера с длиной волны $1.94\,\mu$m. В спектрах ап-конверсионной люминесценции в видимом диапазоне наблюдались полосы в областях 545 и 655 nm. Наибольшую интенсивность имели красные линии на длине волны 655 nm, соответствующие переходам $^4F_{9/2} \to {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} и $^5F_5 \to {}^5I_8$ ионов Ho^{3+}. Величина пороговой плотности мощности визуализации излучения Tm^{3+}:YAP-лазера снижалась при увеличении концентрации ионов Ho^{3+} и в образце ZBLAN:1%Er^{3+}+1%Ho^{3+} составила 30 W/cm^2.

Ключевые слова: теория Джадда-Офельта, ап-конверсионная люминесценция, визуализация ИК излучения, фторидное стекло, редкоземельные элементы.

DOI: 10.61011/OS.2025.06.60918.6868-25

Введение

Материалы, легированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), используются в устройствах генерации, передачи и управления оптическими сигналами. На их основе делают лазеры, волоконно-оптические усилители, люминофоры и т.д. Интерес к таким материалам также обусловлен созданием визуализаторов излучения ближнего и среднего ИК диапазонов (см., например, [1–3]). Это связано с расширением использования ИК лазеров в экспериментальных исследованиях в молекулярной лазерной спектроскопии. Принцип действия подобных визуализаторов основан на явлении ап-конверсионной люминесценции ионов РЗЭ в аморфных или кристаллических матрицах [4,5].

Эрбий и гольмий являются одними из наиболее широко используемых РЗЭ. Известно, что присутствие в матрице ионов Er^{3+} позволяет преобразовывать лазерное излучение с длинами волн в областях 800, 975 и $1.55\,\mu$m в видимый диапазон [6–8]. Дополнительное легирование ионами Ho^{3+} дает возможность расширить спектральный диапазон визуализации. Материалы, легированные ионами Ho^{3+}, в последнее время используются для визуализации лазерного излучения двухмикронного диапазона [9–11]. Широкая полоса поглощения ионов Ho^{3+} из основного состояния на переходе $^5I_8 \to {}^5I_7$ позволяет осуществить возбуждение люминесценции видимой части спектра под воздействием излучения в диапазоне 1800−2150 nm [12]. Необходимость визуализации излучения в данной области возникла в связи с применением лазеров ближнего и среднего ИК диапазонов в системах мониторинга окружающей среды, клинической медицине и других областях [13–15].

Донор-акцепторные пары ионов Yb^{3+}-Er^{3+}, Yb^{3+}-Ho^{3+}, в частности, используются в ап-конверсионных люминофорах [1,16,17]. Большая величина сечения поглощения на переходе $^2F_{7/2} \to {}^2F_{5/2}$ донорного иона Yb^{3+} по сравнению с акцептором и увеличение отношения вероятности суммирования энергии возбуждения к вероятности кросс-релаксации обеспечивают высокий выход ап-конверсионной люминесценции [5]. Так, пара Yb^{3+}-Er^{3+} эффективно преобразует ИК излучение в области $1\,\mu$m в видимое с длиной волны 540 nm [18–20]. Пара Yb^{3+}-Ho^{3+} проявляет способность к ап-конверсионной люминесценции в видимой области с длинами волн 540 и 650 nm под воздействием двухмикронного излучения [3,21,22].

У ионов Er^{3+} имеется переход $^4I_{15/2} \to {}^4I_{11/2}$, энергия которого близка к энергии перехода $^2F_{7/2} \to {}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+}, поэтому представляет интерес исследование ап-конверсионной люминесценции пары ионов Er^{3+}-Ho^{3+} при двухмикронном возбуждении.

Эффективность ап-конверсии в значительной степени зависит от выбора матрицы, в которую внедрен ион. Обычно используются соединения с меньшей вероятностью безызлучательной многофононной релаксации [23,24]. К таким средам относится фторидное стекло ZBLAN (ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF) с энергией высокочастотных фононов $h\upsilon_{\text{фон}} \approx 575\,\text{cm}^{-1}$ [18].

Целью настоящей работы являлось теоретическое и экспериментальное исследование люминесцентных свойств фторидного стекла ZBLAN:Er^{3+}/Ho^{3+} с применением модели Джадда-Офельта [25], а также анализ спектров ап-конверсионной люминесценции данных образцов при лазерном возбуждении на длине волны $1.94\,\mu$m.

Теоретическая часть

Для описания электронных переходов внутри $4f$-оболочки РЗ ионов применяется теория, предложенная Джаддом и Офельтом [26,27]. Она позволяет рассчитывать вероятности спонтанного излучения, коэффициенты ветвления люминесценции и излучательные времена жизни.

Сила линии электрического дипольного перехода из начального состояния $\langle\varphi_a|$ на все штарковские компоненты конечного состояния $|\varphi_b\rangle$ (в предположении, что все штарковские компоненты начального состояния, с которых происходят переходы, заселены одинаково) имеет вид

$$S^{\text{calc}} = \sum_i \Omega_i \left|\langle\varphi_a \parallel U^{(i)} \parallel \varphi_b\rangle\right|^2, \tag{1}$$

где $\langle\varphi_a \parallel U^{(i)} \parallel \varphi_b\rangle$ — приведенные матричные элементы единичных тензорных операторов $U^{(i)}$ в приближении промежуточной связи (их числовые значения можно считать независимыми от типа основы; для большинства РЗ ионов эти значения рассчитаны [28,29]), Ω_i — параметры интенсивности Джадда-Офельта, в которых заключена зависимость интенсивности переходов от вида матрицы (нечетные параметры вклада не дают). При этом для электродипольного перехода изменяются правила отбора: $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 6$, $\Delta J \leq 6$ ($\Delta J = 2, 4, 6$, если J или $J' = 0$). Из вышесказанного следует, что вся информация об интенсивности излучения ионов РЗЭ содержится в трех параметрах Ω_2, Ω_4, Ω_6.

Параметры Джадда-Офельта как набор феноменологических постоянных определяются на основе экспериментальных данных по измерению сечения поглощения $\sigma(\lambda)$ из основного состояния. Сила линии электродипольного перехода из начального состояния $\langle J|$ в состояние $|l'\rangle$ может быть выражена через интегральное сечение на этом переходе:

$$S^{\text{exp}} = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \lambda}\, n\left(\frac{3}{n^2+2}\right)^2 \int \sigma(\lambda) d\lambda, \tag{2}$$

где n — показатель преломления исследуемого соединения, $\bar{\lambda}$ — длина волны перехода, определяемая по формуле:

$$\bar{\lambda} = \frac{\sum \lambda\sigma(\lambda)}{\sum \sigma(\lambda)}. \tag{3}$$

Формула (2) справедлива только в том случае, когда для этих состояний правилами отбора запрещен магнитный дипольный переход. Правила отбора для магнитодипольных переходов можно записать следующим образом: $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$.

Зависимость сечения поглощения от длины волны излучения рассчитывается из спектра пропускания $T(\lambda)$. По определению коэффициент пропускания ионов РЗЭ в исследуемой матрице — это безразмерная физическая величина, равная отношению интенсивности излучения I, дошедшего до выходной поверхности образца, к интенсивности излучения I_0, вошедшего в образец. Интенсивность излучения, дошедшего до выходной поверхности образца, по закону Бугера зависит от толщины образца l следующим образом:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \tag{4}$$

где α — коэффициент поглощения, который можно выразить через сечение поглощения и концентрацию ионов РЗЭ в исследуемой матрице ($\alpha = \sigma n_{REE}$). Таким образом, получаем зависимость сечения поглощения от длины волны излучения:

$$\sigma(\lambda) = -\frac{\ln T(\lambda)}{n_{REE} l}. \tag{5}$$

Формулы (1) и (2) позволяют определять параметры Джадда-Офельта для исследуемой матрицы из экспериментальных данных. Для этого необходимо измерить спектр пропускания ионов РЗЭ в данной матрице, определить интегральные сечения по соответствующим полосам поглощения и рассчитать по формуле (2) силы линий переходов. Затем, используя полученные значения и формулу (1), методом наименьших квадратов можно найти параметры Ω_i. Для оценки точности проведенных вычислений используют суммарную величину среднеквадратичного отклонения RMS для всех сил линий, которая определяется следующим образом:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N}(S_j^{\text{exp}} - S_j^{\text{calc}})^2}{N-3}}, \tag{6}$$

где N представляет собой количество переходов, наблюдаемых в спектре поглощения. Так как параметров Ω_i всего три, то N должно быть больше 3.

Параметры Джадда-Офельта позволяют находить вероятность спонтанного излучательного перехода A из начального состояния $\langle J|$ в состояние $|J'\rangle$:

$$A(J;J') = A_{ED} + A_{MD} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \times \left(n\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 S_{ED} + n^3 S_M\right), \tag{7}$$

где A_{ED} и A_{MD} — вероятности спонтанного излучения электрического и магнитного дипольных переходов, E_{ED} и S_{MD} — силы линий электрического и магнитного

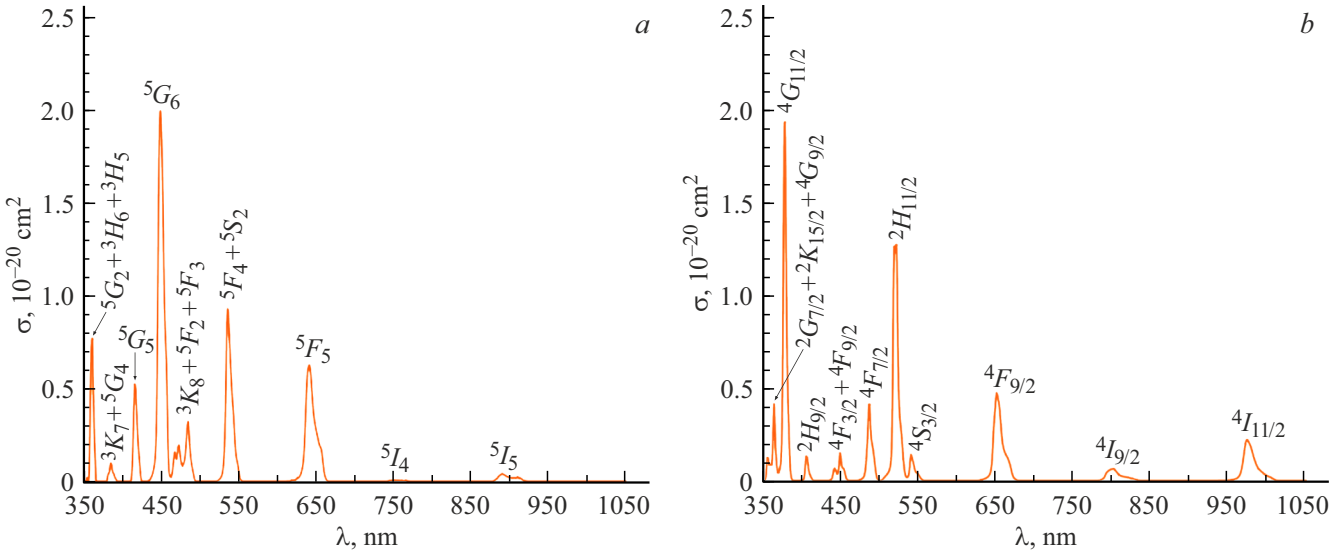

Рис. 1. Спектральные зависимости сечения поглощения: из основного состояния $^5I_8$ на возбужденные мультиплеты ионов Ho^{3+} в стекле ZBLAN (*a*), из основного состояния $^4I_{15/2}$ на возбужденные мультиплеты ионов Er^{3+} в стекле ZBLAN (*b*).

дипольных переходов. Сила линии магнито-дипольного перехода вычисляется по формуле:

$$S_{MD} = \left(\frac{h}{4\pi mc}\right)^2 \left|\langle (S,L)J \parallel L + 2S \parallel (S',L')J'\rangle\right|^2, \quad (8)$$

где $L + 2S$ — магнито-дипольный оператор перехода $J \to J'$. Матричный элемент

$$\left|\langle (S,L)J \parallel L + 2S \parallel (S',L')J'\rangle\right|^2 \equiv M(J;J')$$

вычисляется по следующим формулам:

– для $J' = J - 1$:

$$M(J;J') = \frac{(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)}{4J}; \quad (9)$$

– для $J' = J + 1$:

$$M(J;J') = \frac{(S+L+J+2)(S+L-J)(J+1+S-L)(J+1+L-S)}{4(J+1)}. \quad (10)$$

Если с рассматриваемого уровня возможны несколько излучательных переходов, то можно определить относительную вероятность того или иного излучательного перехода из общей вероятности излучательного распада данного уровня, т. е. коэффициент ветвления люминесценции β:

$$\beta = \frac{A(J;J')}{\sum_{J'} A(J;J')}. \quad (11)$$

Суммирование в формуле (11) проводится по всем излучательным переходам из начального состояния $\langle J|$. Эта сумма определяет излучательное время жизни ионов РЗЭ $\tau_{изл}$ на уровне $\langle J|$:

$$\tau_{изл} = \frac{1}{\sum_{J'} A(J;J')}. \quad (12)$$

Экспериментальная часть

Стекла ZBLAN ($53ZrF_4$-$20BaF_2$-$4LaF_3$-$3AlF_3$-$20NaF$), легированные ионами Er^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}/Ho^{3+}, синтезировались из соответствующих фторидов квалификации „ос.ч.“ в стеклоуглеродных тиглях с проточной инертной атмосферой азота, насыщенного парами CCl_4, в муфельной печи при температуре 800°C. Образцы формовали в сухом перчаточном боксе в разъемной алюминиевой форме. В результате была приготовлена серия фторидных стекол состава ZBLAN:1%Er^{3+}, ZBLAN:1%Ho^{3+}, ZBLAN:1%Er^{3+}+X%Ho^{3+} ($X = 0.25, 0.5, 1$ mol.%).

Для образцов ZBLAN:1%Ho^{3+} ($n_{Ho} \approx 1.77 \cdot 10^{20}\,cm^{-3}$, $l = 2$ mm) и ZBLAN:1%Er^{3+} ($n_{Er} \approx 1.77 \cdot 10^{20}\,cm^{-3}$, $l = 10$ mm) при помощи спектрофотометра СФ-56 измерялись спектры пропускания, которые затем по формуле (5) пересчитывались в зависимости сечения поглощения от длины волны излучения.

Для обнаружения ап-конверсионной люминесценции использовались образцы состава ZBLAN:1%Er^{3+}+X%Ho^{3+} ($X = 0.25, 0.5, 1$ mol.%), которые по очереди крепились на держателе. Они представляли собой полированные пластины размером $40 \times 10 \times 3\,mm^3$. В качестве источника возбуждения использовался тулиевый лазер (кристалл Tm^{3+}:YAP с непрерывной диодной накачкой), генерирующий излучение на длине волны 1.94 μm. Во время измерения спектров ап- конверсионной люминесценции Tm^{3+}:YAP-лазер работал в режиме свободной генерации. Средняя мощность излучения была порядка 2 W. При помощи короткофокусного объектива люминесценция собиралась на входной щели автоматизированного монохроматора Solar M833. За выходной щелью размещался кремниевый фотодиод Thorlabs DET36A (область спектральной чувствительности 350–1100 nm, время нарастания 14 ns).

Таблица 1. Характеристики переходов из основного состояния в стеклах ZBLAN, легированных ионами Ho^{3+} и Er^{3+}

Ион	Переход		$\bar{\lambda}$, nm	S^{exp}, 10^{-20} cm^2	$\|U^{(2)}\|^2$	$\|U^{(4)}\|^2$	$\|U^{(6}\|^2$
Ho^{3+}	$^5I_8 \rightarrow$	$^5I_5$	897	0.120	0	0.0102	0.0930
		$^5I_4$	755	0.018	0	0.0000	0.0076
		$^5F_5$	643	1.950	0	0.4201	0.5701
		$^5F_4 +^5 S_2$	538	2.177	0	0.2385	0.9235
		$^3K_8 +^5 F_2 +^5 F_3$	478	1.153	0.0205	0.0317	0.7040
		$^5G_6$	449	5.522	1.4830	0.8201	0.1400
		$^5G_5$	416	1.014	0	0.5239	0
		$^3K_7 +^5 G_4$	385	0.200	0.0056	0.0395	0.0667
		$^3H_6 +^3 H_5$	360	1.364	0.2540	0.2337	0.1609
		$^5G_2$	353	0.012	0	0	0.0041
Er^{3+}	$^4I_{15/2} \rightarrow$	$^4I_{11/2}$	978	0.528	0.0276	0.0002	0.3942
		$^4I_{9/2}$	803	0.217	0	0.1587	0.0072
		$^4F_{9/2}$	653	1.265	0	0.5513	0.4621
		$^4S_{3/2}$	542	0.255	0	0	0.2225
		$^2H_{11/2}$	520	2.648	0.7158	0.4138	0.0927
		$^4F_{7/2}$	487	0.774	0	0.1465	0.6272
		$^4F_{3/2} +^4 F_{5/2}$	447	0.338	0	0	0.3476
		$^2H_{9/2}$	406	0.213	0	0.0243	0.2147
		$^4G_{11/2}$	377	3.391	0.9156	0.5263	0.1167
		$^2G_{7/2} +^2 K_{15/2} +^4 G_{9/2}$	362	0.794	0.0213	0.2576	0.3274

Таблица 2. Параметры интенсивности Джадда-Офельта для ионов Ho^{3+} и Er^{3+} в стекле ZBLAN

Ион	Ω_2, 10^{-20} cm^2	Ω_4, 10^{-20} cm^2	Ω_6, 10^{-20} cm^2	*RMS*, 10^{-20} cm^2
Ho^{3+}	2.39	2.12	1.72	0.09
Er^{3+}	2.74	1.45	0.99	0.04

Высокое соотношение сигнал/шум обеспечивалось методом синхронного детектирования сигнала. Для этого излучение люминесценции модулировалось оптическим прерывателем Thorlabs MC1000A с частотой 220 Hz, а сигнал с фотодиода детектировался на той же частоте при помощи синхронного детектора Stanford Research Systems SR830. Далее сигнал поступал на АЦП, а затем на компьютер. Обработка результатов проводилась в программной среде LabVIEW.

Результаты и обсуждение

Для ионов Ho^{3+} и Er^{3+} во фторидном стекле ZBLAN были получены спектральные зависимости сечения поглощения из основного состояния ($^5I_8$ у ионов Ho^{3+}, $^4I_{15/2}$ у ионов Er^{3+}) в диапазоне длин волн 350–1050 nm (рис. 1, *a* и *b* соответственно). На рисунках над каждым пиком указан уровень, на который происходит переход.

Для обнаруженных переходов ионов Ho^{3+} и Er^{3+} по формулам (2) и (3) были вычислены длины волн и силы линий (показатель преломления фторидного стекла ZBLAN $n = 1.5$). Результаты приведены в табл. 1. Также в нее внесены квадраты матричных элементов, соответствующие данным переходам [28]. Рассчитанные силы линий относились к электродипольным переходам, так как магнито-дипольные переходы между данными уровнями запрещены.

Исходя из рассчитанных параметров переходов в соответствии с алгоритмом рассматриваемой модели методом наименьших квадратов были найдены параметры интенсивности Джадда-Офельта для ионов Ho^{3+} и Er^{3+} во фторидном стекле ZBLAN (табл. 2). Небольшая величина среднеквадратичного отклонения *RMS* относительно каждого из параметров говорила о корректности полученных оценок.

Найденные параметры интенсивности для соединений ZBLAN:Ho^{3+} и ZBLAN:Er^{3+} хорошо согласуются с результатами других авторов. Так, например, для стекла ZBLAN:Ho^{3+}, исследованного в работе [30], они имели значения

$\Omega_2 = (2.46 \pm 0.22) \cdot 10^{-20}$ cm^2,
$\Omega_4 = (2.02 \pm 0.39) \cdot 10^{-20}$ cm^2,
$\Omega_6 = (1.71 \pm 0.24) \cdot 10^{-20}$ cm^2,

а для стекла ZBLAN:Er^{3+}, исследованного в работе [31], —

$\Omega_2 = (2.74 \pm 0.22) \cdot 10^{-20}$ cm^2,
$\Omega_4 = (1.47 \pm 0.40) \cdot 10^{-20}$ cm^2,
$\Omega_6 = (1.07 \pm 0.13) \cdot 10^{-20}$ cm^2.

С использованием полученных параметров Джадда-Офельта и формул (1), (7)–(12) были вычислены ве-

Таблица 3. Спектроскопические характеристики ионов Ho^{3+} в стекле ZBLAN

Переход		λ, nm	A_{ED}, s^{-1}	A_{MD}, s^{-1}	β	τ_{rad}, μs
Начальное состояние	Конечное состояние					
$^5I_7$	$^5I_8$	1946	58.24	21.00	1.000	12620
$^5I_6$	$^5I_7$	2809	14.72	11.91	0.158	5924
	$^5I_8$	149	142.19		0.842	
$^5I_5$	$^5I_6$	3945	4.66	5.05	0.074	7616
	$^5I_7$	1641	70.78		0.539	
	$^5I_8$	890	50.80		0.387	
$^5I_4$	$^5I_5$	4762	4.25	2.36	0.083	12530
	$^5I_6$	2157	28.98		0.363	
	$^5I_7$	1220	36.74		0.460	
	$^5I_8$	750	7.47		0.094	
$^5F_5$	$^5I_4$	4415	0.04		0.000	550
	$^5I_5$	2291	5.86		0.003	
	$^5I_6$	1449	74.25		0.041	
	$^5I_7$	956	335.92		0.185	
	$^5I_8$	641	1402.04		0.771	
$^5S_2$	$^5F_5$	3509	0.35		0.000	519
	$^5I_4$	1955	32.28		0.017	
	$^5I_5$	1386	28.94		0.015	
	$^5I_6$	1026	121.36		0.063	
	$^5I_7$	751	738.35		0.383	
	$^5I_8$	542	1005.57		0.522	
$^5F_4$	$^5S_2$	41667	0.00		0.000	300
	$^5F_5$	3236	4.85	3.94	0.003	
	$^5I_4$	1867	18.32		0.005	
	$^5I_5$	1341	108.83		0.032	
	$^5I_6$	1001	202.40		0.061	
	$^5I_7$	738	283.15		0.085	
	$^5I_8$	535	2716.28		0.814	

Таблица 4. Спектроскопические характеристики ионов Er^{3+} в стекле ZBLAN

Переход		λ, nm	A_{ED}, s^{-1}	A_{MD}, s^{-1}	β	τ_{rad}, μs
Начальное состояние	Конечное состояние					
$^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2}$	1530	71.26	34.82	1.000	9427
$^4I_{11/2}$	$^4I_{13/2}$	2674	13.47	10.07	0.204	8671
	$^4I_{15/2}$	973	91.79		0.796	
$^4I_{9/2}$	$^4I_{11/2}$	4525	0.60	1.87	0.018	7371
	$^4I_{13/2}$	1681	32.87		0.242	
	$^4I_{15/2}$	801	100.32		0.739	
$^4F_{9/2}$	$^4I_{9/2}$	3448	1.93		0.002	917
	$^4I_{11/2}$	1957	42.58		0.039	
	$^4I_{13/2}$	1130	50.36		0.046	
	$^4I_{15/2}$	650	995.36		0.913	
$^4S_{3/2}$	$^4F_{9/2}$	3190	0.38		0.000	871
	$^4I_{9/2}$	1657	43.69		0.038	
	$^4I_{11/2}$	1213	25.34		0.022	
	$^4I_{13/2}$	834	317.32		0.276	
	$^4I_{15/2}$	540	761.96		0.663	
$^2H_{11/2}$	$^4S_{3/2}$	14815	0.02		0.000	279
	$^4F_{9/2}$	2625	10.77		0.003	
	$^4I_{9/2}$	1490	49.87		0.014	
	$^4I_{11/2}$	1121	42.97		0.012	
	$^4I_{13/2}$	790	75.09		0.021	
	$^4I_{15/2}$	521	3402.87		0.950	
$^4F_{7/2}$	$^2H_{11/2}$	7246	0.55		0.000	382
	$^4S_{3/2}$	4866	0.02		0.000	
	$^4F_{9/2}$	1927	3.70	15.90	0.007	
	$^4I_{9/2}$	1236	87.51		0.033	
	$^4I_{11/2}$	971	162.28		0.062	
	$^4I_{13/2}$	712	369.87		0.141	
	$^4I_{15/2}$	486	1975.06		0.755	

роятности спонтанного излучения, коэффициенты ветвления люминесценции и излучательные времена жизни для возбужденных состояний ионов Ho^{3+} и Er^{3+} в стекле ZBLAN. Результаты приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

Для образца состава ZBLAN:1%Er^{3+}+1%Ho^{3+} был измерен спектр ап-конверсионной люминесценции (рис. 2). В видимой части спектра наблюдались три полосы в диапазонах длин волн 515–560, 630–680 и 745–760 nm. Наибольшую интенсивность имела красная линия на длине волны 655 nm, соответствующая переходам $^4F_{9/2} \to {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} и $^5F_5 \to {}^5I_8$ ионов Ho^{3+}. Зеленая полоса состояла из двух пиков. Линия с длиной волны 520 nm относилась к переходу $^2H_{11/2} \to {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+}, а линия в области 545 nm соответствовала переходам $^4S_{3/2} \to {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} и $^5S_2, {}^5F_4 \to {}^5I_8$ ионов Ho^{3+}. Слабая полоса на длине волны 750 nm была обусловлена люминесценцией ионов Ho^{3+} в первое возбужденное состояние на переходе $^5S_2, {}^5F_4 \to {}^5I_7$. В пределах до 1.1 μm также наблюдались две ИК полосы в диапазонах 880–930 и 945–1025 nm. Линия в области 900 nm относилась к переходу $^5I_5 \to {}^5I_8$ ионов Ho^{3+}, а линия на длине волны 975 nm соответствовала переходам $^4I_{11/2} \to {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} и $^5F_5 \to {}^5I_7$ ионов Ho^{3+}.

Соотношения между интенсивностями переходов соответствовали коэффициентам ветвления люминесценции, рассчитанным при помощи теории Джадда-Офельта (табл. 3 и 4), что подтверждало эффективность ее использования для оценивания люминесцентных свойств материалов, легированных ионами РЗЭ.

Для фторидного стекла ZBLAN:Er^{3+}/Ho^{3+} были проведены исследования концентрационных зависимостей интенсивности ап-конверсионной люминесценции. Спектры образцов состава ZBLAN:1%Ho^{3+}, ZBLAN:1%Er^{3+}+X%Ho^{3+} ($X = 0.25, 0.5, 1$ mol.%) представлены на рис. 3 и 4. Результаты по сравнению интенсивностей люминесценции различных образцов являются предварительными, для корректного сравнения требуются измерения с интегрирующей сферой.

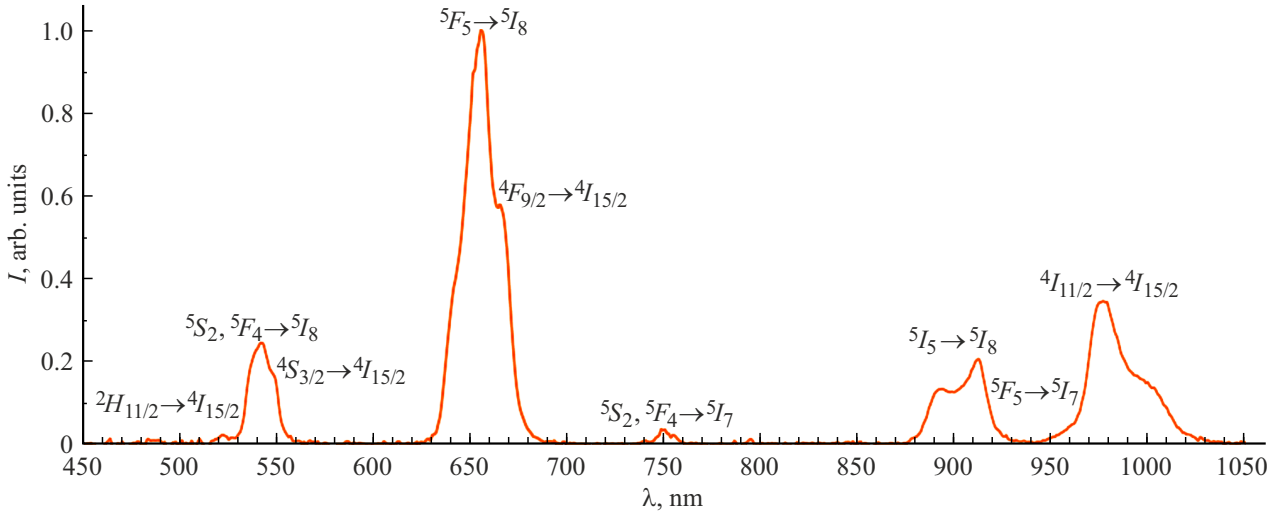

Рис. 2. Спектр ап-конверсионной люминесценции образца ZBLAN:1%Er^{3+}+1%Ho^{3+}.

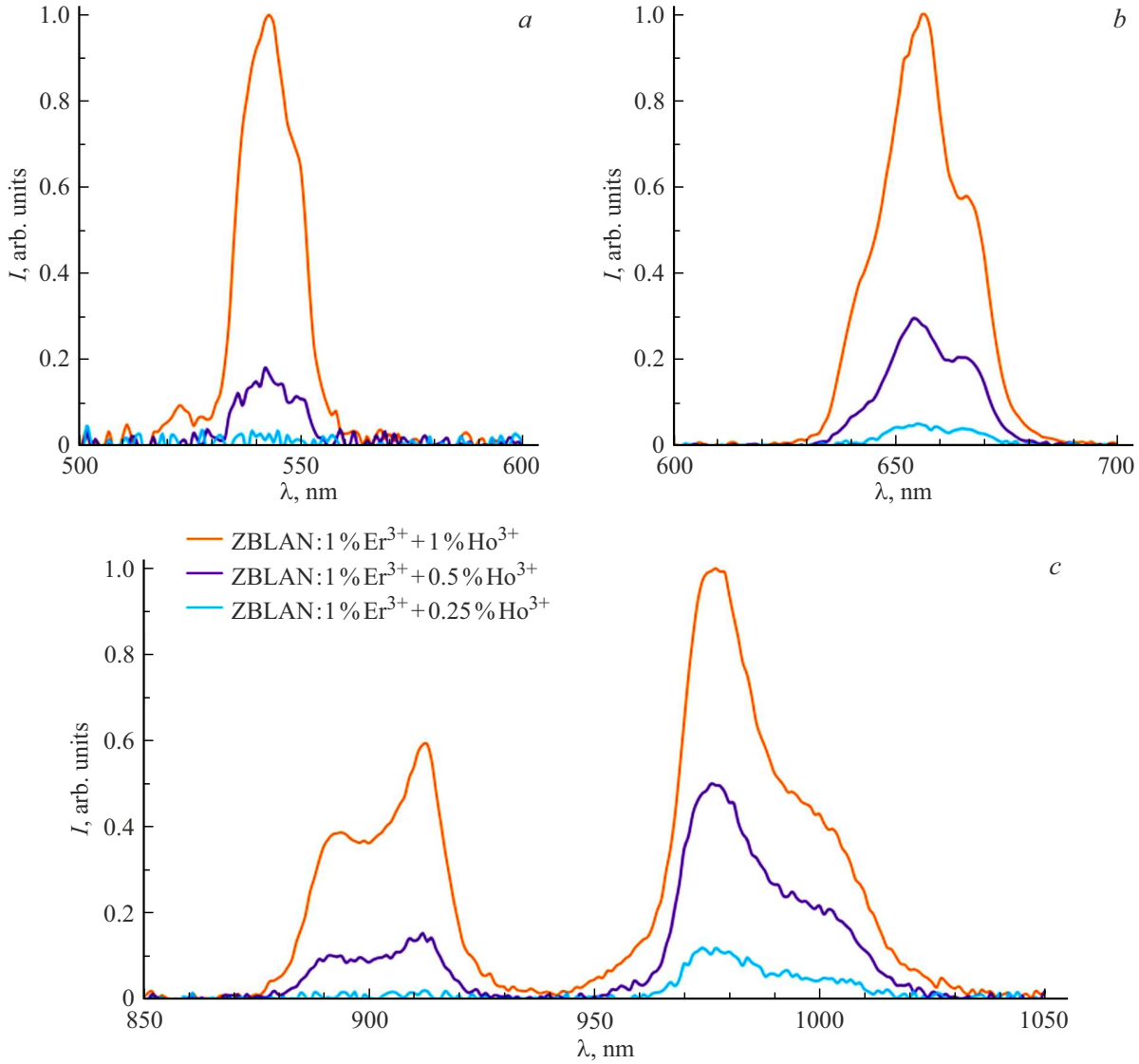

Рис. 3. Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов ZBLAN:1%Er^{3+}+X%Ho^{3+} (X = 0.25, 0.5, 1 mol.%) в диапазонах 500–600 nm (a), 600–700 nm (b) и 850–1050 nm (c).

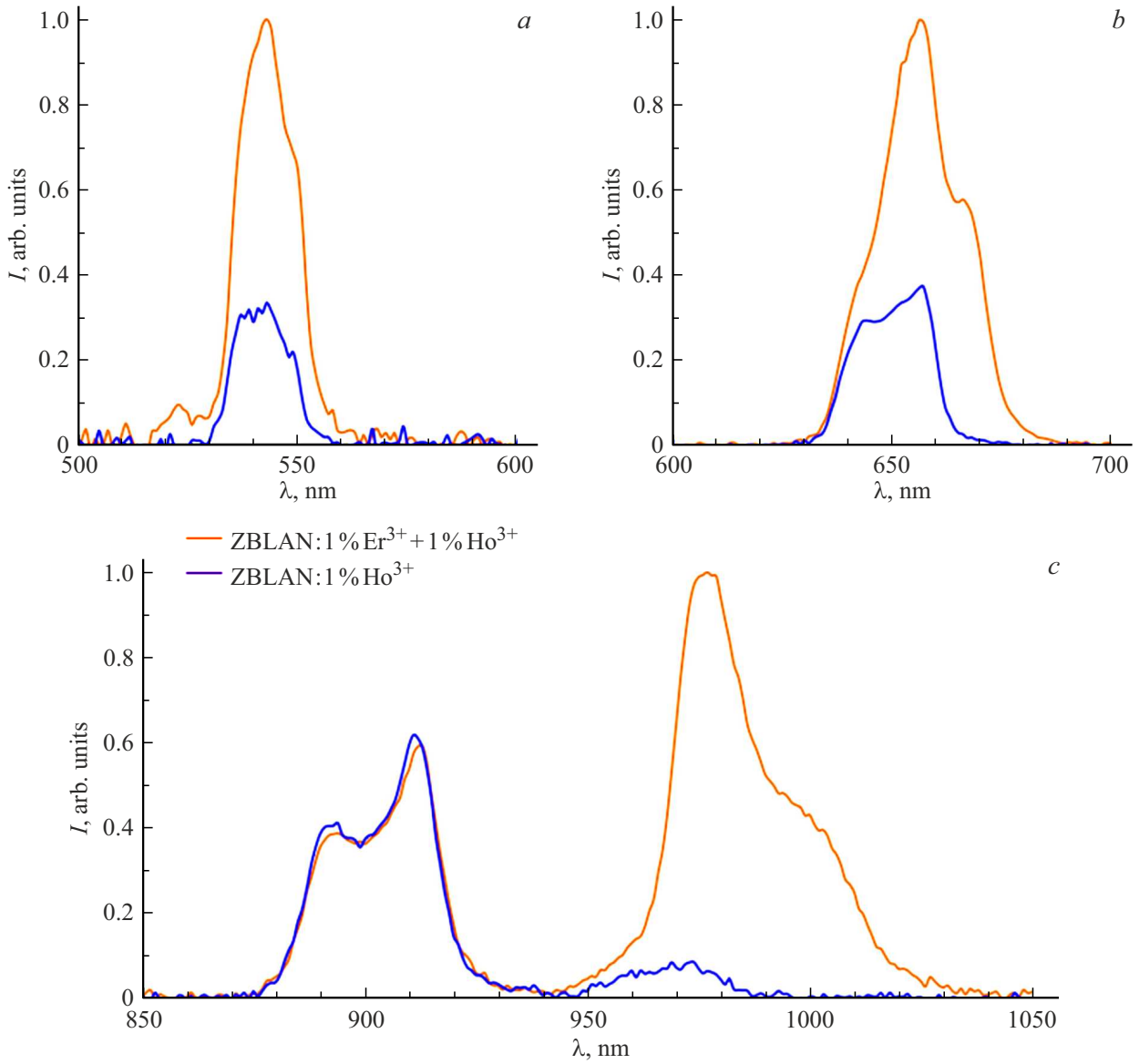

Рис. 4. Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов ZBLAN:1%Er^{3+}+1%Ho^{3+} и ZBLAN:1%Ho^{3+} в диапазонах 500–600 nm (*a*), 600–700 nm (*b*) и 850–1050 nm (*c*).

С увеличением концентрации ионов Ho^{3+} возрастала интенсивность люминесценции (рис. 3). При этом качественно наблюдаемая картина не изменялась — форма спектра сохранялась. Это было связано с тем, что именно ионы Ho^{3+} обеспечивали первую ступень возбуждения, так как только они имеют полосу поглощения из основного состояния в области длины волны 1.94 μm (у ионов Er^{3+} такой полосы нет).

Добавление ионов Er^{3+} приводило к существенному изменению спектра люминесценции. Значительно возрастала интенсивность красной полосы (рис. 4, *b*). При этом ширина спектра увеличивалась за счет появления переходов ионов Er^{3+}. Аналогичная картина наблюдалась для зеленой полосы (рис. 4, *a*), а также для ИК полосы в области 975 nm (рис. 4, *c*). Спектр ИК люминесценции в области 900 nm практически не изменялся.

Для оценки эффективности преобразования стеклом ZBLAN:Er^{3+}/Ho^{3+} двухмикронного излучения в видимый диапазон на рис. 5 представлен спектр ап-конверсионной люминесценции наиболее интенсивного образца данной серии ZBLAN:1%Er^{3+}+1%Ho^{3+} в сравнении со спектром соединения ZBLAN:1%Ho^{3+}+3%Yb^{3+}, которое уже успело зарекомендовать себя как хороший визуализатор излучения в области 2 μm [32]. Интенсивность красной полосы у образца ZBLAN:1%Er^{3+}+1%Ho^{3+} была несколько ниже, однако сама полоса — шире. Таким образом, выход красной люминесценции у рассмотренных стекол практически не отличался. Это позволяет рекомендовать соединение

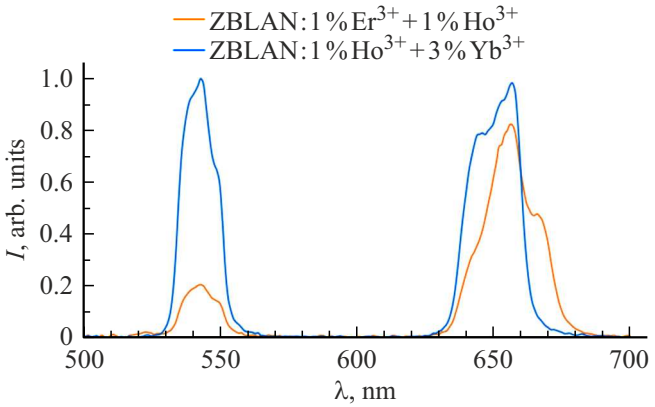

Рис. 5. Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов ZBLAN:1%Er^{3+}+1%Ho^{3+} и ZBLAN:1%Ho^{3+}+3%Yb^{3+}.

ZBLAN:1%Er^{3+}+1%Ho^{3+} для использования в качестве визуализатора излучения в области $2\,\mu$m.

Величина пороговой плотности мощности визуализации излучения Tm^{3+}:YAP-лазера ($\lambda = 1.94\,\mu$m) снижалась при увеличении концентрации ионов Ho^{3+} и в стекле ZBLAN:1%Er^{3+}+1%Ho^{3+} составила 30 W/cm^2. Данное значение можно существенно уменьшить, если из стекла путем термической обработки получить оптическую керамику. Так, например, в работе [32] было обнаружено снижение пороговой плотности мощности визуализации излучения Tm^{3+}:YLF-лазера ($\lambda = 1.908\,\mu$m) в керамических образцах состава ZBLAN:1%Ho^{3+}+3%Yb^{3+} по сравнению с исходными образцами из стекла в 150 раз. Это связано с тем, что термический отжиг стекол часто ведет к существенному усилению люминесценции (в десятки раз) за счет выделения кристаллической фазы (см., например, [33,34]); во фторидных стеклах ZBLAN образуется кристаллическая фаза β-$BaZrF_6$ [35].

Заключение

Проведено исследование люминесцентных свойств фторидного стекла ZBLAN, легированного ионами Er^{3+} и Ho^{3+}. Для соединений ZBLAN:1%Ho^{3+} и ZBLAN:1%Er^{3+} измерены спектры пропускания, на основе которых в соответствии с алгоритмом модели Джадда-Офельта для ионов Ho^{3+} и Er^{3+} во фторидном стекле ZBLAN найдены параметры интенсивности и рассчитаны вероятности спонтанного излучения, коэффициенты ветвления люминесценции и излучательные времена жизни. Измерены спектры ап-конверсионной люминесценции образцов состава ZBLAN:1%Ho^{3+}, ZBLAN:1%Er^{3+}+X%Ho^{3+} ($X = 0.25, 0.5, 1$ mol.%) при возбуждении излучением Tm^{3+}:YAP-лазера с длиной волны $1.94\,\mu$m. Добавление ионов Er^{3+} способствовало значительному увеличению эффективности ап-конверсии. Наибольшей интенсивностью обладала красная полоса люминесценции на длине волны 655 nm, соответствующая переходам $^4F_{9/2} \to {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} и $^5F_5 \to {}^5I_8$ ионов Ho^{3+}. С увеличением концентрации ионов Ho^{3+} интенсивность люминесценции возрастала, порог визуализации красного свечения снижался и в стекле ZBLAN:1%Er^{3+}+1%Ho^{3+} составил 30 W/cm^2.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке национального проекта „Наука и университеты“ (проект FSWR-2024-0004) за счет субсидии федерального бюджета на финансовое обеспечение государственного задания на выполнение научно-исследовательских работ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin. J. Electrochem. Soc., **122** (1), 101 (1975). DOI: 10.1149/1.2134132

[2] А.П. Савикин, А.В. Будруев, А.Н. Шушунов, Е.Л. Тихонова, К.В. Шастин, И.А. Гришин. Неорган. материалы, *50* (11), 1261 (2014). DOI: 10.7868/S0002337X14110153 [A.P. Savikin, A.V. Budruev, A.N. Shushunov, E.L. Tikhonova, K.V. Shastin, I.A. Grishin. Inorg. Mater., **50** (11), 1169 (2014). DOI: 10.1134/S0020168514110156].

[3] А.П. Савикин, А.С. Егоров, А.В. Будруев, И.А. Гришин. Опт. и спектр., **120** (6), 963 (2016). DOI: 10.7868/S0030403416060192 [A.P. Savikin, A.S. Egorov, A.V. Budruev, I.A. Grishin. Opt. Spectrosc., **120** (6), 902 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16060199].

[4] F. Auzel. Proc. IEEE, **61** (6), 758 (1973). DOI: 10.1109/PROC.1973.9155

[5] А.К. Казарян, Ю.П. Тимофеев, М.В. Фок. В сб.: *Центры свечения редкоземельных ионов в кристаллофосфорах*, под ред. Н.Г. Басова. Труды ФИАН (Наука, М., 1986), т. 175, с. 4.

[6] M. Tsuda, K. Soga, H. Inoue, S. Inoue, A. Makishima. J. Appl. Phys., **85** (1), 29 (1999). DOI: 10.1063/1.369445

[7] T. Danger, J. Koetke, R. Brede, E. Heumann, G. Huber, B.H.T. Chai. J. Appl. Phys., **76** (3), 1413 (1994). DOI: 10.1063/1.357745

[8] J. Zhao, L. Wu, C. Zhang, B. Zeng, Y. Lv, Z. Li, Q. Jiang, Z. Guo. J. Mater. Chem. C, **5** (16), 3903 (2017). DOI: 10.1039/C7TC00757D

[9] А.А. Ляпин, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков, П.П. Федоров. Квант. электрон., **44** (6), 602 (2014). [A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, S.N. Ushakov, P.P. Fedorov. Quantum Electron., **44** (6), 602 (2014). DOI: 10.1070/QE2014v044n06ABEH015423].

[10] А.П. Савикин, А.С. Егоров, А.В. Будруев, И.Ю. Перунин, И.А. Гришин. Письма в ЖТФ, **42** (21), 47 (2016). DOI: 10.21883/pjtf.2016.21.43840.16262 [A.P. Savikin, A.S. Egorov, A.V. Budruev, I.Yu. Perunin, I.A. Grishin. Tech. Phys. Lett., **42** (11), 1083 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016110079].

[11] P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, A.A. Lyapin, A.S. Ermakov, D.V. Pominova, A.D. Yapryntsev,

V.K. Ivanov, A.A. Pynenkov, K.N. Nishchev. Cellulose, **26** (4), 2403 (2019). DOI: 10.1007/s10570-018-2194-4

[12] А.А. Ляпин, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков, В.В. Осико, П.П. Федоров, А.А. Демиденко, Е.А. Гарибин. *Способ визуализации двухмикронного лазерного излучения в видимый свет*. Патент RU 2549561 C1, 27.04.2015.

[13] I. Kaplan, D. Aravot, S. Giler, Y. Gat, D. Sagie, Y. Kagan. In: LASER Optoelectronics in Medicine, ed. by W. Waidelich, R. Waidelich. (Springer, Heidelberg, 1988), p. 23. DOI: 10.1007/978-3-642-72870-9_6

[14] S. Wenk, S. Fürst, V. Danicke, D.T. Kunde. In: *Advances in Medical Engineering*, ed. by T.M. Buzug, D. Holz, J. Bongartz, M. Kohl-Bareis, U. Hartmann, S. Weber. Springer Proceedings in Physics (Springer, Heidelberg, 2007), vol. 114, p. 447. DOI: 10.1007/978-3-540-68764-1_75

[15] B.M. Walsh. Laser Phys., **19** (4), 855 (2009). DOI: 10.1134/S1054660X09040446

[16] K. Lemański, R. Pązik, P.J. Dereń. Opt. Mater., **34** (12), 1990 (2012). DOI: 10.1016/j.optmat.2011.12.021

[17] W. Xu, X. Gao, L. Zheng, Z. Zhang, W. Cao. Opt. Express, **20** (16), 18127 (2012). DOI: 10.1364/OE.20.018127

[18] I.A. Grishin, V.A. Guryev, A.P. Savikin, N.B. Zvonkov. Opt. Fiber. Tech., *1* (4), 331 (1995). DOI: 10.1006/ofte.1995.1027

[19] K. Anders, A. Jusza, P. Komorowski, P. Andrejuk, R. Piramidowicz. J. Lumin., **201**, 427 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.04.056

[20] D.Y. Wang, P.C. Ma, J.C. Zhang, Y.H. Wang. ACS Appl. Energy Mater., **1** (2), 447 (2018). DOI: 10.1021/acsaem.7b00093

[21] A.P. Savikin, K.E. Sumachev, I.A. Grishin, V.V. Sharkov. J. Non-Cryst. Solids, **572**, 121087 (2021). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121087

[22] А.П. Савикин, И.Ю. Перунин, С.В. Курашкин, А.В. Будруев, И.А. Гришин. Опт. и спектр., **124** (3), 312 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.03.45650.229-17 [A.P. Savikin, I.Yu. Perunin, S.V. Kurashkin, A.V. Budruev, I.A. Grishin. Opt. Spectrosc., **124** (3), 307 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18030190].

[23] T. Miyakawa, D.L. Dexter. Phys. Rev. B, **1** (7), 2961 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.1.2961

[24] F. Auzel. Phys. Rev. B, **13** (7), 2809 (1976). DOI: 10.1103/PhysRevB.13.2809

[25] B.M. Walsh. In: *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, ed. by B. Bartolo, O. Forte. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry (Springer, Dordrecht, 2006), vol. 231, p. 403. DOI: 10.1007/1-4020-4789-4_21

[26] B.R. Judd. Phys. Rev., **127** (3), 750 (1962). DOI: 10.1103/PhysRev.127.750

[27] G.S. Ofelt. J. Chem. Phys., **37** (3), 511 (1962). DOI: 10.1063/1.1701366

[28] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite. *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in* LaF_3 (Argonne National Laboratory, Lemont, 1978). DOI: 10.2172/6417825

[29] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak. J. Chem. Phys., **49** (10), 4424 (1968). DOI: 10.1063/1.1669893

[30] D. Piatkowski, K. Wisniewski, M. Rozanski, Cz. Koepke, M. Kaczkan, M. Klimczak, R. Piramidowicz, M. Malinowski. J. Phys.: Condens. Matter, **20** (15), 155201 (2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/15/155201

[31] D. Piatkowski, K. Wisniewski, M. Rozanski, Cz. Koepke. Phys. Procedia, **2** (2), 365 (2009). DOI: 10.1016/j.phpro.2009.07.021

[32] А.П. Савикин, А.С. Егоров, А.В. Будруев, И.Ю. Перунин, И.А. Гришин. Физика и химия стекла, **42** (5), 627 (2016). [A.P. Savikin, A.S. Egorov, A.V. Budruev, I.A. Grishin. Glass Physics and Chemistry, **42** (5), 473 (2016). DOI: 10.1134/S108765961605014X].

[33] R. Lisiecki, E. Czerska, M. Żelechower, R. Swadźba, W. Ryba-Romanowski. Mater. Des., **126**, 174 (2017). DOI: 10.1016/j.matdes.2017.04.046

[34] G. Arzumanyan, V. Vartic, A. Kuklin, D. Soloviov, G. Rachkovskaya, G. Zacharevich, E. Trusova, N. Skoptsov, K. Yumashev. J. Phys. Sci. Appl., **4** (3), 150 (2014).

[35] L. Qin, Z.X. Shen, B.L. Low, H.K. Lee, T.J. Lu, Y.S. Dai, S.H. Tang, M.H. Kuok. J. Raman Spectrosc., **28** (7), 495 (1997). DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199707)28:7<495::AID-JRS116>3.0.CO;2-X