

Клишков Виктор Артемович

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ФТОРАЛЮМИНАТНЫХ И СВИНЦОВО-ВИСМУТ-ГАЛЛИЕВЫХ
СТЕКЛОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЭРБИЯ**

Специальность: 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» Высшей школе прикладной физики и космических технологий Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций (СПбПУ)

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент, профессор Высшей школы прикладной физики и космических технологий Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (СПбПУ)

Сударь Николай Тобисович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, заместитель руководителя отделения физики диэлектриков и полупроводников, руководитель лаборатории физики анизотропных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН)

Кумзеров Юрий Александрович

доктор физико-математических наук, доцент Кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ)

Поволоцкий Алексей Валерьевич

Ведущая организация:

Акционерное общество «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»

Защита состоится «__» _____ 2019 г. в ____ часов на заседании объединенного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 999.069.02, созданного на базе Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики, по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 3, ауд. 52

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, (191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 5) и на сайте университета по адресу: https://disser.herzen.spb.ru/Preview/Karta/karta_000000550.html

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Анисимова Надежда Ивановна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Решение многих практических задач связано с формированием новых направлений науки и техники, сочетающих в принципах своей работы химические, оптические и физические явления. Явление люминесценции как стоксовой, так и антистоксовой широко используется в лазерах, волоконных оптических усилителях, детекторах электронных пучков, конверторах излучения, устройствах визуализации инфракрасного (ИК) и рентгеновского излучения. Активной средой в данных устройствах служат активированные стеклообразные матрицы. Благодаря уникальной структуре энергетических уровней, в качестве иона-активатора, наибольшее распространение получили редкоземельные ионы (РЗИ).

В последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованиям люминесцентных характеристик новых стеклообразных матриц, активированных редкоземельными ионами (РЗИ). Это связано с тем, что от исходной матрицы зависит не только спектральная область применения материала, но и его люминесцентные характеристики [1]. Известно, что эффективность люминесценции падает при увеличении значения высокочастотной границы колебательного спектра ω_{\max} , поэтому, многие исследования активированных стеклообразных материалов сосредоточены на системах с низким значением ω_{\max} , например, фторидных и халькогенидных [2; 3].

Механизмы процессов, лежащих в основе поглощения и вынужденного излучения в материалах, активированных РЗИ, в настоящее время изучены достаточно хорошо. Принципы расчета излучательных переходов $4f^n$ впервые были предложены в теории Джадда-Офелта и базируются на расчете значений энергии собственных функций электронной конфигурации $4f^{n-1}$ ионов и потенциала окружающего кристаллического поля [4]. Однако, теоретические расчеты не позволяют предсказать совокупность реальных люминесцентных свойств. Для их определения в новых активированных стеклообразных материалах необходимы комплексные экспериментальные и теоретические исследования спектрально-люминесцентных свойств.

Для создания мощных твердотельных лазерных источников в ИК области спектра перед современным оптическим материаловедением стоит задача получения стеклообразных матриц с широкой областью пропускания в ИК диапазоне и низким значением ω_{\max} . В качестве РЗИ, обладающих излучательными переходами в области 1,4 – 5,0 мкм, в настоящее время рассматриваются Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} и Er^{3+} [3].

Среди РЗИ наибольшую практическую значимость представляют ионы эрбия Er^{3+} . Активированные Er^{3+} стеклообразные материалы обладают стоксовой люминесценцией

в ИК-области спектра (с максимумами около 1,5 мкм и 2,7 мкм), а также высокоэффективной антистоксовой люминесценцией (апконверсией) в видимой области спектра. Излучательный переход в области 1,5 мкм получил широкое применение в волоконных оптических усилителях. Большой практический интерес имеет лазерная генерация активированных Er^{3+} стекол в области (2,6 – 3,2) мкм, которая, на данный момент, получена только во фторцирконатных системах [5], которые имеют низкие реологические и термические характеристики.

Благодаря синтезу новых стеклообразных матриц с высокой излучательной эффективностью РЗИ, был создан новый класс оптоэлектронных измерительных устройств - оптические люминесцентные сенсоры, которые по своим характеристикам превосходят классические устройства [6]. Наиболее востребованными для промышленности, науки, медицины и биотехнологий являются температурные оптические сенсоры. Для таких сенсоров наилучшие результаты по величине температурной чувствительности получены по термометрическим методикам, основанным на измерении следующих характеристик: а) времени жизни возбужденного состояния РЗИ и б) отношения интегральных интенсивностей полос люминесценции термически связанных энергетических состояний РЗИ [6].

На сегодняшний день, несмотря на богатый экспериментальный материал по изучению температурных зависимостей люминесцентных характеристик систем, активированных Er^{3+} , остается открытым вопрос о выборе исходной стеклообразной матрицы, обеспечивающей максимальную чувствительность.

Данная работа посвящена исследованию спектрально-люминесцентных и структурных свойств двух новых стеклообразных систем с различным содержанием Er^{3+} ; проведены измерения спектров стоксовой и антистоксовой люминесценции в области температур (93 – 510) К, а также на основе экспериментальных данных рассчитаны значения параметров интенсивности Джадда-Офелта Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$) и значения температурной чувствительности S_a и S_t с использованием термометрических методик.

Объекты исследования

В качестве исходных матриц были синтезированы новые стеклообразные системы: фторалюминатная (ФА), на основе состава: 62,5 ($\text{MgF}_2\text{--CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--BaF}_2\text{--YF}_3$) – 35,5 AlF_3 – 2,0 $\text{Ba(PO}_3)_2$ мол. %, и свинцово-висмут-галлиевая (СВГ): 35 Bi_2O_3 – 40 PbO –25 Ga_2O_3 , мол. %, активированные Er^{3+} с различной концентрацией.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы было изучение спектрально-люминесцентных свойств фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стеклообразных систем,

активированных ионами эрбия Er^{3+} , а также определение их оптимальной концентрации для применения в оптоэлектронных устройствах.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

- Определение физико-химических и структурных свойств фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стекол исследуемых составов;
- Проведение экспериментальных исследований спектроскопических свойств стеклообразных материалов, включающих оценку содержания примесей ОН-групп, расчет и анализ концентрационных зависимостей сечений поглощения и параметров интенсивности Джадда-Офелята;
- Измерение спектров люминесценции, времен жизни возбужденных состояний иона эрбия и расчет величин внутреннего квантового выхода излучательных переходов;
- Модификация методик МакКамбера и Фюхтенбауэра-Ладенбурга для расчета сечения поглощения перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ в стеклах, активированных ионами Er^{3+} ;
- Получение и анализ температурных зависимостей отношения интегральных интенсивностей полос люминесценции термически связанных энергетических состояний и времен жизни возбужденных состояний Er^{3+} в температурном диапазоне (93 – 510) К, расчет экспериментальных и теоретических значений температурной чувствительности.

Научная новизна работы:

- Для материалов на основе фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стеклообразных систем, с различными концентрациями Er^{3+} , впервые проведены комплексные исследования физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств, на основе теории Джадда-Офелята определены параметры интенсивности, вероятности спонтанных излучательных переходов и коэффициентов ветвления;
- Впервые проведены исследования стоксовой и антистоксовой люминесценции в температурном диапазоне (93 - 510) К для фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стеклообразных систем в зависимости от содержания Er^{3+} ;
- Установлен характер влияния концентрации Er^{3+} на люминесцентные характеристики исследуемых стеклообразных систем, в том числе на значения температурной чувствительности в области температур (93 - 510) К, определяемые по изменению времени жизни возбужденных состояний и отношению интегральных интенсивностей полос апконверсии термически связанных состояний Er^{3+} .

Теоретическая и практическая значимость

- Получены составы фторалюминатных стекол, отличающиеся рекордно низким содержанием примесей гидроксильных групп, что наряду с широкой областью

пропускания (0,3 – 6,7) мкм позволяет использовать их в качестве материала в оптоэлектронных устройствах для видимого и ИК диапазона;

- Предложен расчетный метод определения сечения поглощения для энергетического перехода Er^{3+} : $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ между двумя возбужденными состояниями, который с помощью стандартного оборудования для области 2,7 мкм позволяет оценить люминесцентные свойства стеклообразных материалов, синтезированных в лабораторных условиях. Метод применим для широкого класса оптических материалов и позволяет проводить их оперативную селекцию на стадии разработки;
- Для СВГ системы, активированной ионами эрбия, определена оптимальная область концентрации Er^{3+} , обеспечивающая максимальные значения внутреннего квантового выхода люминесценции;
- Показано что скорости тушения люминесценции с ростом концентрации Er^{3+} для переходов $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ различны;
- Показано, что теоретическое значение температурной чувствительности S_a , рассчитываемое на основе теории Джадда-Офельта, для ФА системы имеет удовлетворительное соответствие с экспериментальными результатами, а для СВГ - существенное расхождение, что связано с низким значением внутреннего квантового выхода люминесценции для данной системы;
- Результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств ФА и СВГ стекол могут служить основой для создания на их основе таких изделий оптоэлектроники, как оптические усилители, ИК микрочип лазеры и оптические температурные сенсоры.

Защищаемые положения

1. В свинцово-висмут-галлиевых стеклах, при концентрации ионов эрбия N_{Er} менее $4,98 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, на величину отношения интегральных интенсивностей полос апконверсии термически связанных энергетических состояний $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ оказывает влияние изменение локального окружения ионов эрбия вследствие модификации структуры стеклообразной матрицы.
2. Для активированных ионами эрбия фторалюминатных и свинцово-висмут-галлиевых стекол, температурная чувствительность S_t в области (93 – 510) К, определяемая по изменению времени жизни возбужденных состояний $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$, увеличивается с ростом концентрации эрбия, что является следствием эффекта концентрационного тушения люминесценции.
3. Совокупное влияния температурного и концентрационного тушения с ростом концентрации ионов эрбия приводит к смещению в область низких температур

зависимостей температурной чувствительности, определяемых как по изменению времени жизни возбужденного состояния, так и по отношению интегральных интенсивностей полос апконверсии.

4. Ионы эрбия Er^{3+} выступают в качестве иона-модификатора фторалюминатной матрицы, с ростом концентрации Er^{3+} происходит повышение симметрии расположения структурных группировок стекла в его локальном окружении.

5. Максимальное значение температурной чувствительности S_T для разработанного состава фторалюминатной серии стекол составило $58,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при $N_{\text{Er}} = 2,10 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, для свинцово-висмут-галлиевой серии $S_T = 57,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при $N_{\text{Er}} = 1,24 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что превышает значения для существующих активированных стеклообразных материалов.

Достоверность результатов обеспечивается совокупностью применения комплекса современных экспериментальных и расчетных методов, общепринятых спектроскопических подходов и теорий, а также проведением сопоставления полученных результатов с данными, имеющимися в литературе для подобных систем.

Апробация работы. Основные результаты исследования были представлены на различных конференциях, а именно: Международная научная конференция «Новые материалы и технологии в машиностроении» Санкт-Петербург, 12 – 15 марта 2019 г.; II научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Материаловедческие, технологические проблемы и направления развития пассивных электронных компонентов и фотоэлектрических и оптоэлектронных приборов ИК диапазона», Санкт-Петербург, 15 – 16 мая 2018 г.; международная конференция «17th International Conference, NEW2AN 2017, 10th Conference, ruSMART 2017», Санкт-Петербург, 28 – 30 августа 2017 г.; международная конференция «Стекло: Наука и практика- GLASSP 2017», Санкт-Петербург 6 - 8 июня 2017 г.; XIV международная конференция «Диэлектрики-2017», Санкт-Петербург, 29 мая - 2 июня 2017 г.; III Научно-техническая конференция с международным участием «Наука Настоящего и будущего», 12 -13 марта 2015 г.. Наряду с этим полученные результаты обсуждались на семинаре в Nara Institute of Science and Technology (Nara, Япония) 10 – 15 июля 2015 г. Результаты исследования также отражены в патенте на полезную модель от 2016 г.

Результаты диссертации представлены в 12 печатных работах, в том числе в 5 изданиях, входящих в перечень ВАК, 2 изданиях - баз данных Scopus и Web of Science, и 5 сборниках материалов конференций.

Личный вклад автора. Синтез образцов, проведение экспериментальных измерений, их обработка и анализ результатов, получены непосредственно автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 2 приложений. Диссертация включает 29 таблиц, 66 рисунков и список литературы из 236 наименований. Общий объем составляет 184 страницы.

Содержание диссертационной работы

В главе 1 «Литературный обзор» приведен обзор тематики работы и обоснование области исследований, описаны ключевые механизмы взаимодействия оптически активных ионов, также описаны ключевые теории, применяемые для расчета спектрально-люминесцентных свойств активированных РЗИ материалов.

Глава 2 «Методическая часть» посвящена краткому описанию методики получения и исследования стеклообразных материалов, схем экспериментальных установок и алгоритмов расчета значений показателя преломления [7], параметров интенсивности Джадда-Офелта [4] и сечения вынужденного излучения [8; 9].

Глава 3 «Спектрально-люминесцентные свойства фторалюминатных стекол, активированных ионами эрбия» состоит из 5 разделов, в которых приводятся результаты исследования ФА серии стекол, с различной концентрацией Er^{3+} .

В первом разделе приведены результаты исследования физико-химических и структурных свойств: концентрационные зависимости параметра стеклообразующей способности, плотности, молярного объема и электронной оптической поляризуемости. По спектру комбинационного рассеяния выполнена оценка величины высокочастотной границы колебательного спектра фторалюминатной матрицы.

Во втором разделе рассмотрены спектроскопические свойства ФА серии образцов. По величине оптического поглощения k в области 3,0 – 3,2 мкм, проведен расчет значений концентраций ОН-групп $N_{\text{ОН}}$. Сравнение значений $N_{\text{ОН}}$ с другими системами, свидетельствует об их рекордно низком содержании во фторалюминатной матрице.

На основе совместного анализа концентрационных зависимостей физико-химических и спектроскопических характеристик, в том числе параметров интенсивности Джадда-Офелта Ω_2 и Ω_6 , установлено, что рост концентрации Er^{3+} приводит к повышению симметрии локального окружения иона активатора.

В третьем разделе изложены результаты исследования стоксовой люминесценции с максимумами около 522, 550, 665 и 852 нм при возбуждении с $\lambda_{\text{возб}}=487$ нм. Были определены концентрационные зависимости интегральной интенсивности I излучательных переходов и значения их внутреннего квантового выхода q . Их анализ позволил установить, что основным физическим механизмом снижения I и q с ростом содержания Er^{3+} является концентрационное тушение люминесценции. Также было

установлено, что возбужденные энергетические состояния иона эрбия $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$, являются термически связанными.

Далее приводятся результаты исследования времен жизни $\tau_{\text{экс}}$ состояний $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ в температурном диапазоне (93 – 510) К. Аппроксимация температурных зависимостей $\tau_{\text{экс}}$ состояния $^4S_{3/2}$ проводилась на основе предложенного в работах [10; 11] выражения, учитывающего расселения носителей между $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$, принимающего следующий вид:

$$\tau_{\text{эфф}}^{4S_{3/2}}(T) = \left[\frac{g_H A(^2H_{11/2}) \cdot m \cdot \exp(-\Delta E / k_B T) + g_S A(^4S_{3/2})}{g_H \exp(-\Delta E / k_B T) + g_S} + W_0 \left(\frac{\exp(h\nu_{\text{max}} / k_B T)}{\exp(h\nu_{\text{max}} / k_B T) - 1} \right)^p \right]^{-1}, \quad (1)$$

где g_H , g_S и $A(^2H_{11/2})$, $A(^4S_{3/2})$ – факторы вырождения и вероятности спонтанных излучательных переходов состояний $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$, ΔE – энергетический зазор между $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, m – параметр, учитывающий тушение $^4S_{3/2}$ носителями из $^2H_{11/2}$, W_0 – вероятность спонтанной релаксации при $T=0$ К, h – постоянная Планка, ν_{max} – значение высокочастотной границы колебательного спектра матрицы, p – число фононов, необходимых для преодоления ΔE . Для температурной зависимости $\tau_{\text{экс}}$ состояния $^4F_{9/2}$ аппроксимация проводилась следующим выражением

$$\tau_{4F_{9/2}}(T) = \left[A(^4F_{9/2}) + W_0 \left(\frac{\exp(h\nu_{\text{max}} / k_B T)}{\exp(h\nu_{\text{max}} / k_B T) - 1} \right)^p \right]^{-1}, \quad (2)$$

где $A(^4F_{9/2})$ вероятность спонтанного излучательного перехода из состояния $^4F_{9/2}$ [11]. Значения $A(^2H_{11/2})$, $A(^4S_{3/2})$ и $A(^4F_{9/2})$ рассчитывались по теории Джадда-Офельта. Экспериментальные зависимости $\tau_{4S_{3/2}}$ и $\tau_{4F_{9/2}}$ представлены на Рисунке 1 а) и б).

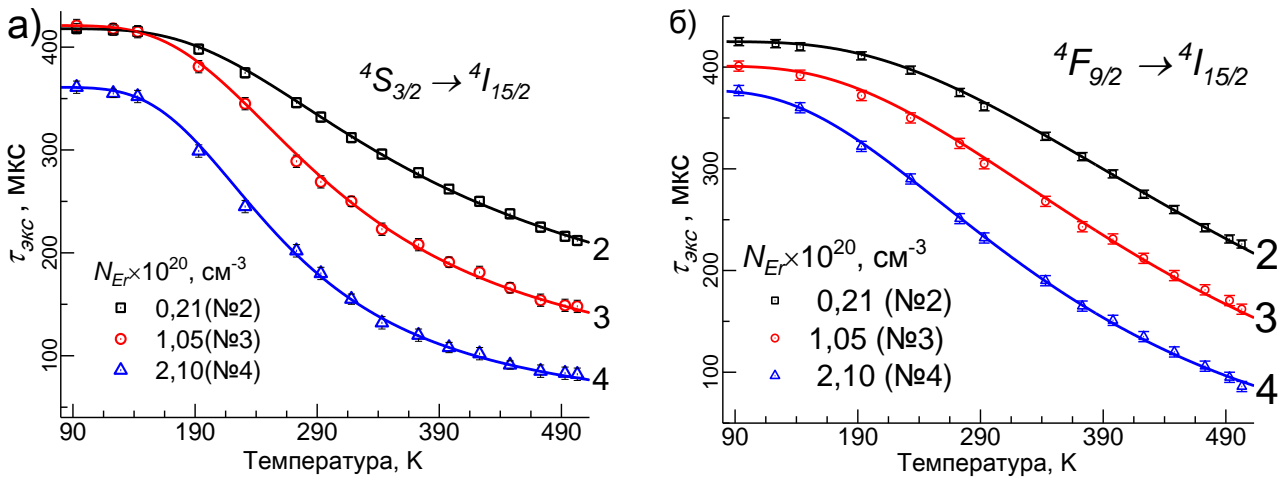


Рисунок 1 – Температурные зависимости: а) $\tau_{4S_{3/2}}$ и б) $\tau_{4F_{9/2}}$

Полученные результаты свидетельствуют о влиянии на времена жизни τ энергетических состояний $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ не только температуры, но и концентрации Er^{3+} . Для состояний $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ значения температурной чувствительности S_τ по изменению времен жизни были рассчитаны с помощью следующего выражения [6]:

$$S_{\tau} = (1/\tau) \cdot \left| \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right) \right| \quad (3)$$

На Рисунке 2 представлены температурные зависимости S_{τ} для серии ФА стекол.

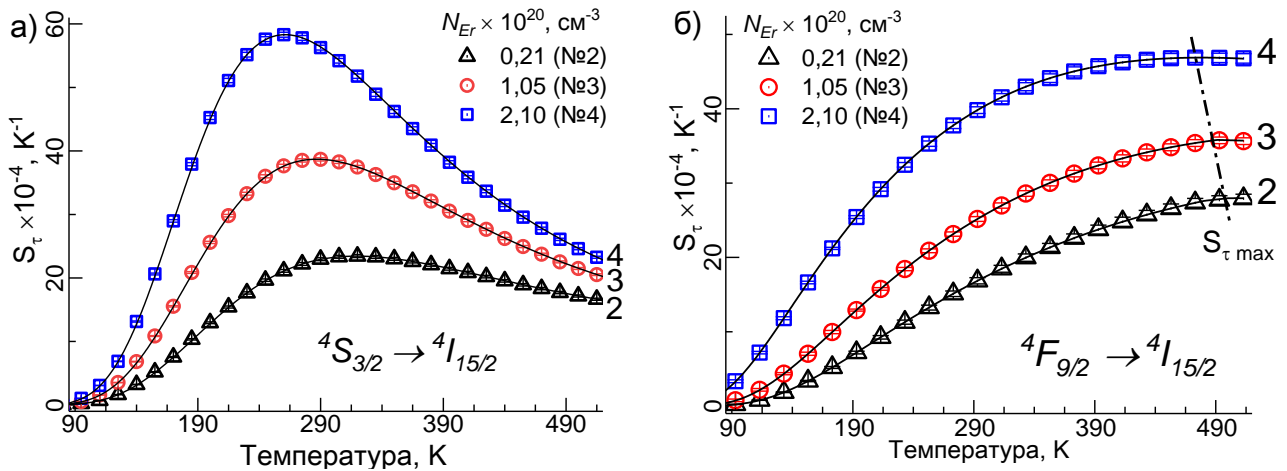


Рисунок 2 – Температурные зависимости S_{τ} : а) ${}^4S_{3/2}$ и б) ${}^4F_{9/2}$ для активированных ФА стекол

Максимальные значения температурной чувствительности $S_{\tau \max}$ для состояний ${}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ при увеличении концентрации Er^{3+} демонстрируют одновременное смещение в область низких температур и рост величины температурной чувствительности. Это объясняется следующим: рост температуры провоцирует усиление взаимодействия между оптически активными ионами, что вызывает температурное тушение. Поскольку с ростом концентрации Er^{3+} среднее расстояние между ионами уменьшается, то наибольшее влияние температурного тушения сказывается на образцах с большей концентрацией активатора. Совокупное влияние концентрационного и температурного тушения вызывает увеличение температурного отклика в изменении значений времен жизни, что приводит к большему значению температурной чувствительности S_{τ} для высококонцентрированных образцов. Смещение $S_{\tau \max}$ в область низких температур обусловлено проявлением эффекта концентрационного тушения люминесценции при меньших температурах, чем для образцов с меньшим содержанием ионов эрбия Er^{3+} .

В активированных ФА стеклах максимальное значение $S_{\tau \max} = 58,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ было обнаружено у перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ для образца с $N_{\text{Er}} = 2,1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при $T = 258 \text{ K}$. Полученное значение $S_{\tau \max}$ являются максимальным среди описанных в литературе для стеклообразных систем, активированных ионами эрбия.

В четвертом разделе изложены результаты исследования апконверсии при $\lambda_{\text{возб}} = 975 \text{ нм}$. Полосы апконверсии были объяснены на основе энергетической диаграммы иона эрбия и следующих механизмов: поглощение возбуждения из основного состояния (ПОС), поглощение из возбужденного состояния (ПВС) и перенос энергии возбуждения между возбужденными оптическими центрами (ПЭВ).

Концентрационные зависимости интегральной интенсивности I с ростом N_{Er} демонстрируют: а) снижение для излучательных переходов ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; б) рост для перехода ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. В случае: а) причиной является концентрационное тушение люминесценции. Случай б) связан с ростом населенности состояния ${}^4F_{9/2}$ за счет обменного взаимодействия между ионами эрбия в результате процесса ПЭВ: ${}^4I_{13/2}(Er^{3+}_1) + {}^4I_{11/2}(Er^{3+}_2) \rightarrow {}^4F_{9/2}(Er^{3+}_1) + {}^4I_{15/2}(Er^{3+}_2)$.

Для проверки предложенных механизмов заполнения состояний ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ проведено исследование зависимости интегральной интенсивности апконверсии от плотности мощности возбуждающего излучения $I_{апконверсии}(P_{975})$, которое подтвердило, что заселение обсуждаемых состояний происходит с участием двух ИК фотонов.

В третьем параграфе четвертого раздела приведены результаты исследования спектров апконверсии в температурной области 93 – 510 К, а также расчет величины температурной чувствительности S_a , на основе отношения интегральных интенсивностей R полос апконверсии термически связанных состояний ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$. Величина R рассчитывалась по следующему выражению [6]:

$$R(T) = \frac{I_2(T)}{I_1(T)}, \quad (4)$$

где I_2 (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) и I_1 (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) - экспериментальные значения интегральных интенсивностей соответствующих полос. Поскольку энергетические состояния ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ являются термически связанными, то отношение их населенностей подчиняется распределению Больцмана и выражение (4) принимает следующий вид [6]:

$$R(T) = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где ΔE – энергетический зазор между ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$; k_B – постоянная Больцмана; T – температура, C – параметр, представляющий собой отношение излучательных вероятностей из состояний ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$. Величина C зависит от спектроскопических характеристик РЗИ, помещенного в конкретную стеклообразную матрицу. Его значения были найдены в результате аппроксимации экспериментальных зависимостей выражением (5). Теоретические значения параметра C рассчитывались на основе параметров Джадда-Офелта Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$) по следующему выражению [10]:

$$R_T(T) \propto \frac{1}{\left\langle {}^4S_{3/2} \left\| U^{(6)} \right\| {}^4I_{15/2} \right\rangle^2 \cdot \Omega_6} \cdot \left\{ \left\langle {}^2H_{11/2} \left\| U^{(2)} \right\| {}^4I_{15/2} \right\rangle^2 \cdot \Omega_2 + \left\langle {}^2H_{11/2} \left\| U^{(4)} \right\| {}^4I_{15/2} \right\rangle^2 \cdot \Omega_4 + \left\langle {}^2H_{11/2} \left\| U^{(6)} \right\| {}^4I_{15/2} \right\rangle^2 \cdot \Omega_6 \right\} \quad (6)$$

где $\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle$ – приведенные матричные элементы редуцированных тензорных операторов U^λ . На основании концентрационных зависимостей параметров интенсивности Ω_2, Ω_4 и Ω_6 была проведена их интерполяция в область малых концентраций Er^{3+} (вплоть до $N_{\text{Er}}=0,01 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и получена концентрационная зависимость параметра C_T . На Рисунке 3 представлены зависимости $R(T)$ для серии активированных ФА образцов, а также теоретическая зависимость R_T , полученная по выражению (6) для образца с $N_{\text{Er}}=0,21 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

На Рисунке 4 представлены полученные концентрационные зависимости параметров C и C_T . Теоретическая зависимость C_T не учитывает взаимодействие между оптически активными центрами, а также безызлучательные переходы. Поэтому ее характер отражает механизм перераспределения населенностей между энергетическими состояниями вследствие структурных и спектроскопических факторов, а также позволяет считать значения C_T верхней границей параметра C .

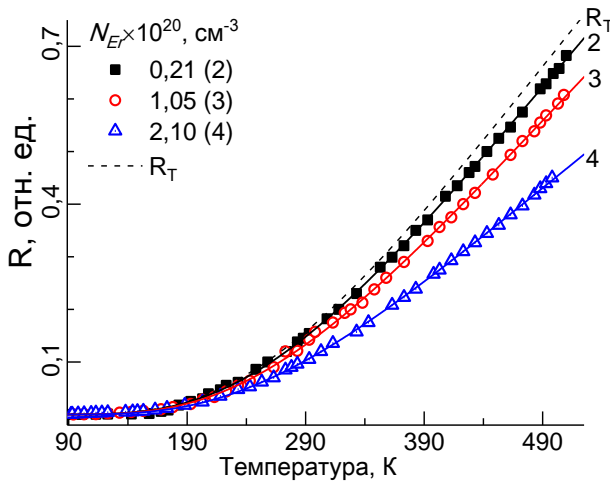


Рисунок 3 - Температурные зависимости R для активированных Er^{3+} ФА стекол

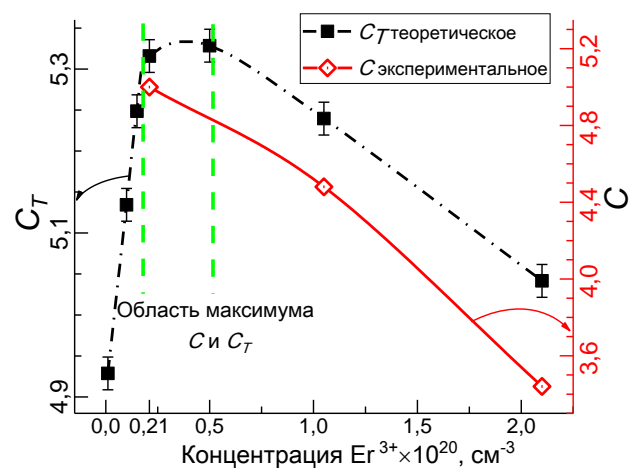


Рисунок 4 - Концентрационные зависимости C_T и C для ФА стекол

Для теоретической зависимости имеется область концентраций Er^{3+} , в которой величина C_T максимальна. Это означает формирование при данной концентрации такой структуры стеклообразной матрицы, в которой отношение населенностей состояний $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ максимально. Последнее предположение находится в соответствии с полученными выводами о модификации структуры и изменении симметрии кристаллического поля матрицы около ионов эрбия при изменении N_{Er} . При N_{Er} более $1,05 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ экспериментальная зависимость C повторяет характер теоретической, а именно, спад величины C . Снижение значения C , представляющего собой отношение излучательных переходов из состояний $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$, с ростом N_{Er} связано с различными скоростями тушения люминесценции из $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$; экспериментальные исследования показали, что скорость тушения состояния $^2H_{11/2}$ значительно превышает скорость $^4S_{3/2}$.

На основе зависимостей R и R_T были рассчитаны значения температурной чувствительности S_a по следующему выражению [6]:

$$S_a = \frac{dR}{dT} = R \left(\frac{\Delta E}{k_B T^2} \right) \quad (7)$$

Температурные зависимости S_a для серии активированных ФА стекол, а также для теоретической зависимости R_T (для образца с $N_{Er}=2,1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) представлены на Рисунке 5, пунктирной линией отмечены значения температуры максимума температурной чувствительности T_{\max} . В серии образцов, с ростом N_{Er} значения T_{\max} демонстрируют снижение с 509,2 К до 507,7 К. Оно обусловлено тем, что для образца с большим содержанием оптически активных ионов термическое размытие энергетического зазора между штарковскими подуровнями состояний $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ наступает при меньшей температуре, вследствие большей величины ион-ионного взаимодействия.

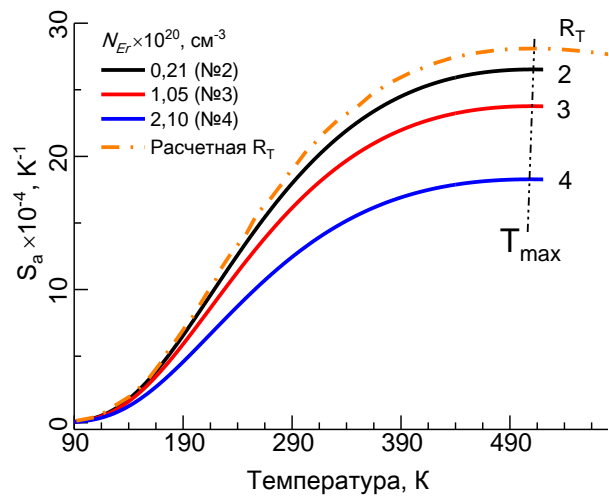


Рисунок 5 – Температурные зависимости S_a для активированных ФА стекол

В серии активированных ФА стекол максимальное значение $S_{a \max}$ составило $26,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для образца с $N_{Er}=2,1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T=509,2 \text{ К}$. Из сравнения $S_{a \max}$ с литературными данными для других систем следует, что полученное значение является одним из самых высоких для температурной области свыше 450 К.

В пятом разделе представлены результаты исследований люминесцентных свойств в ИК области: 1,4 – 3,1 мкм. Анализ концентрационных зависимостей величины внутреннего квантового выхода q перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в области 1,5 мкм, показал отсутствие концентрационного тушения люминесценции во ФА стеклах вплоть до $N_{Er}=2,10 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а также о высоком значении q более 96% в серии образцов.

Далее представлены спектры люминесценции с максимумом около 2,7 мкм, соответствующие переходу $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. На основе разработанного автором подхода, с помощью последовательного применения методов Фюхтенбауэра-Ладенбурга и МакКамбера, определены сечения вынужденного излучения σ_{em} и поглощения σ_{abs} . Сравнение полученных значений полной ширины σ_{em} на полувысоте ($FWHM$) со фторцирконатными стеклами показало, что во фторалюминатной системе оно больше на

18 %. Последнее свидетельствует о практической значимости исследуемого состава ФА стекол для получения лазерной генерации на переходе $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$.

Четвертая глава «Спектрально-люминесцентные свойства свинцово-висмут-галлиевых стекол, активированных ионами эрбия» состоит из 5 разделов, в которых приводятся результаты исследования СВГ стекол с различной концентрацией Er^{3+} .

В первом разделе приведены результаты исследования физико-химических и структурных свойств и представлены результаты расчета спектральной зависимости показателя преломления в области 0,3 – 1,6 мкм. На основе спектра комбинационного рассеяния определена величина ω_{max} СВГ матрицы.

Во втором разделе рассматриваются спектроскопические свойства СВГ серии. Проводится расчет значений концентраций ОН-групп и параметров Ω_{λ} ($\lambda=2, 4, 6$).

В третьем разделе изложены результаты исследования стоксовой люминесценции. На Рисунке 6 представлены концентрационные зависимости q для полос люминесценции с максимумами около 533, 556 и 672 нм. Из рисунка видно, что для переходов $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ снижение q наблюдается при концентрации N_{Er} более $8,69 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а для $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ при N_{Er} более $4,98 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Последнее свидетельствует о различной скорости тушения отмеченных переходов.

Далее приводятся результаты исследования времен жизни τ состояний $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ в температурном диапазоне (93 - 510) К. На основе экспериментальных температурных зависимостей τ возбужденных состояний $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ с помощью выражения (3) были рассчитаны значения температурной чувствительности S_{τ} . Максимальное значение температурной чувствительности $S_{\tau \text{ max}}$ получено у образца с $N_{\text{Er}} = 12,41 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, для перехода $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ величина $S_{\tau \text{ max}} = 57,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при $T = 262 \text{ K}$, для $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ $S_{\tau \text{ max}} = 45,6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при $T = 490 \text{ K}$. Значение $S_{\tau \text{ max}}$ для СВГ стекол, является одним из максимальных среди описанных в литературе.

Далее приведены результаты исследования спектров апконверсии при $\lambda_{\text{возб}} = 975 \text{ нм}$ в температурном диапазоне (93 – 510) К. На основе экспериментальных спектров, с учетом выражений (4) и (5), были получены концентрационные зависимости параметра C . Также по выражению (6) на основе параметров Джадда-Офеля были рассчитаны

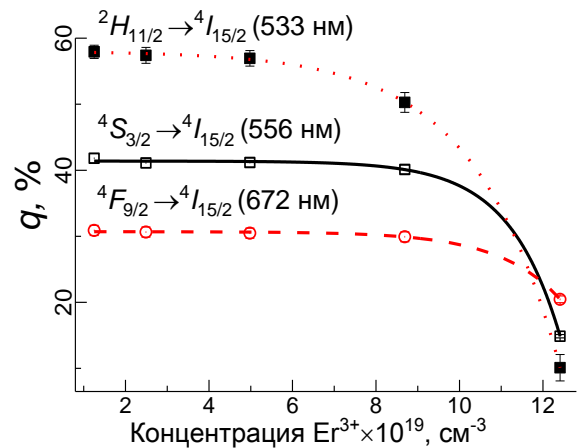


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости q переходов $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

теоретические значения C_T . Полученные зависимости C и C_T представлены на Рисунке 7. Они демонстрируют схожий характер: наличие области роста и резкого снижения значений C . Для теоретической зависимости снижение обусловлено исключительно структурным фактором, в отличие от экспериментальной зависимости. Для нее причиной снижения является концентрационное тушение люминесценции. Для обеих зависимостей в области N_{Er} $(1,25 - 4,98) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наблюдается рост значений C , по-видимому, связанный с модификацией структуры стеклообразной матрицы. Это подтверждается концентрационными зависимостями плотности, молярной рефракции, молярного объема и характером изменения параметров Ω_2 и Ω_6 .

Максимальное значение C для экспериментальной и теоретической зависимостей соответствует области N_{Er} $(4 - 5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На основе экспериментальных зависимостей $R(T)$ и теоретической зависимости $R_T(T)$ были рассчитаны значения температурной чувствительности S_a . Максимальное значение S_a обнаружено для перехода $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ у образца с $N_{Er} = 4,98 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T = 506,2 \text{ К}$. $S_{a \text{ max}} = 38,7 \cdot 10^{-4} \text{ К}$. Из сравнения $S_{a \text{ max}}$ с литературными данными установлено, что полученное значение является максимальным и более, чем в 1,4 раза превышает значения $S_{a \text{ max}}$ для существующих систем на основе фториндиевых стекол.

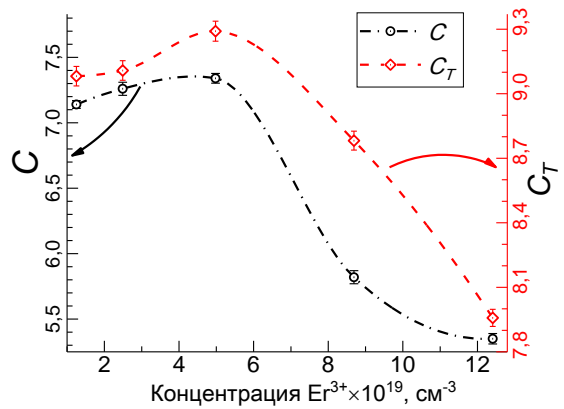


Рисунок 7 - Концентрационные зависимости параметра C и C_T для серии СВГ стекол

В пятом разделе представлены результаты исследований люминесцентных свойств активированных СВГ стекол в ИК области. Анализ концентрационных зависимостей величины q перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ с максимумом около 1,5 мкм, показал, что его величина коррелирует с содержанием ОН-групп в стеклообразной матрице, а при N_{Er} более $8,69 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наблюдается концентрационное тушение люминесценции. Также, для перехода определены сечения вынужденного излучения σ_{em} , которые в исследуемой матрице являются рекордно большими и превышают значения в классических системах.

В последнем параграфе пятого раздела приведены результаты исследования спектров люминесценции перехода $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ с максимумом около 2,7 мкм. Установлено, что причиной изменения величины I перехода $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ в серии исследуемых стекол является примесное тушение люминесценции на ОН-группах. Получены сечения вынужденного излучения σ_{em} , значения максимума σ_{em} составили

$8,4 \times 10^{-21} \text{ см}^2$, что являются рекордно высоким среди имеющихся в литературе и превышают таковые для фторцирконатного $\sigma_{em}=5,4 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ [11], фторофосфатного $\sigma_{em}=6,6 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ [12] и висмут-германатного стекол $\sigma_{em}=7,7 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ [13].

В заключении сформулированы выводы по результатам исследования, **основными из которых являются следующие:**

- Впервые установлен факт положительного воздействия концентрационного тушения на величину температурной чувствительности S_t , определяемую на основе времени жизни возбужденного состояния, а также негативного влияния на величину температурной чувствительности S_a , определяемой по отношению интегральных интенсивностей термически связанных состояний $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$.
- Для полосы люминесценции с максимумом около 1,5 мкм было показано, что в свинцово-висмут-галлиевых стеклах концентрационное тушение наблюдается при N_{Er} более $8,69 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а во фторалюминатных стеклах отсутствует проявление отмеченного эффекта вплоть до $N_{Er} 2,1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Значения максимума сечения вынужденного излучения σ_{em} и ширины полосы усиления $\Delta\lambda$ для свинцово-висмут-галлиевых стекол существенно превышают таковые для стеклообразных материалов, используемых в настоящее время в оптоэлектронных устройствах.
- Во фторалюминатных стеклах рост N_{Er} вызывает увеличение относительной интенсивности люминесценции в области 2,72 мкм вследствие совокупности процессов ПВС и ПЭВ, а также концентрационной зависимости интенсивности перехода $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, для свинцово-висмут-галлиевых стекол, решающее влияние на величину относительной интенсивности оказывает содержание примесей ОН-групп.
- Установлено, что СВГ и ФА стекла, активированные ионами эрбия являются перспективными материалами, обладающими улучшенными свойствами по сравнению с классическими стеклообразными системами, для таких изделий как люминесцентные температурные сенсоры, оптические усилители с увеличенным числом каналов (для области 1,5 мкм), а также микрочип лазеры для спектральной области 2,5 – 3,1 мкм.

В приложении 1 и 2 приводятся результаты расчета спектроскопических параметров по теории Джадда-Офелта и значений показателя преломления в спектральной области 0,3 – 1,6 мкм по уравнениям Зельмейера для обеих систем.

Список цитируемой литературы

1. Henderson, B., Imbusch, G. F. Optical spectroscopy of inorganic solids. – Oxford University Press, 2006. – Т. 44.
2. Пржеvusкий, А. К., Никоноров, Н. В. Конденсированные лазерные среды //Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО. – 2009.

3. Henderson-Sapir, O. Development of dual-wavelength pumped mid-infrared fibre laser : дис. – 2015.
4. Jørgensen, C. K., Judd, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides //Molecular Physics. – 1964. – Т. 8. – №. 3. – С. 281-290.
5. Fortin, V. 30 W fluoride glass all-fiber laser at 2.94 μm / V. Fortin, M. Bernier, S. Bah, R. Vallée //Optics letters. – 2015. – Т. 40. – №. 12. – С. 2882-2885.
6. Brites, C. D. S., Millán, A., Carlos, L. D. Lanthanides in luminescent thermometry //Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – Elsevier, 2016. – Т. 49. – С. 339-427.
7. Ghosh, G. Sellmeier coefficients and dispersion of thermo-optic coefficients for some optical glasses //Applied optics. – 1997. – Т. 36. – №. 7. – С. 1540-1546.
8. McCumber, D. E. Theory of phonon-terminated optical masers //SPIE milestone series. – 2002. – №. 173. – С. 116-123.
9. Schweizer, T. et al. Spectroscopic data of the 1.8-, 2.9-, and 4.3- μm transitions in dysprosium-doped gallium lanthanum sulfide glass //Optics letters. – 1996. – Т. 21. – №. 19. – С. 1594-1596.
10. Riseberg, L. A., Moos, H. W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals //Physical Review. – 1968. – Т. 174. – №. 2. – С. 429.
11. Wang, B. Excited state absorption cross sections of $4I_{13/2}$ of Er^{3+} in ZBLAN / B. Wang, , L. Cheng, H. Zhong, J. Sun, Y. Tian, X. Zhang, B. Chen //Optical Materials. – 2009. – Т. 31. – №. 11. – С. 1658-1662.
12. Ma, Y. Spectroscopic properties in Er^{3+} doped zinc-and tungsten-modified tellurite glasses for 2.7 μm laser materials / Y. Ma et al. //Journal of Luminescence. – 2014. – Т. 147. – С. 372-377.
13. Görller-Walrand, C., Binnemans, K. Spectral intensities of ff transitions //Handbook on the physics and chemistry of rare earths. – 1998. – Т. 25. – С. 101-264.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, Web of Science и Scopus

- A1. **Клинков, В.А.** Спектроскопические свойства стекол фтороалюминатных систем с малыми добавками метафосфата бария, активированных ионами редкоземельных элементов / С.А. Сироткин, Д.С. Сысоев, Т.В. Бочарова, А.М. Зиятдинов, В.А. Клинков, В.В. Лобода, Н.О. Тагильцева // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41. – №. 3. – С. 357-365. 0,73 / 0,3 п.л.
- A2. **Клинков, В.А.** Спектрально-люминесцентные свойства стекол на основе состава $35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$, активированных ионами редкоземельных элементов / В.А. Клинков, А.В. Семенча, В.А. Асеев, Н.Т. Сударь //Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2018. – Т. 18. – №. 1. – С. 1-8. 0,66 / 0,4 п.л.
- A3. **Клинков, В.А.** Спектрально-люминесцентные свойства активированных фторалюминатных стекол, перспективных для создания оптических температурных сенсоров // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2018. – Т. 11. – №1. С. 44-54. 1,28 / 1,28 п.л.

A4. **Клишков, В.А.** Спектральные свойства активированных стекол состава $35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 40\text{PbO} - 25\text{Ga}_2\text{O}_3$, синтезированных в кварцевом тигле / В.А. Клишков, А.В. Семенча // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. № 3. – С. 303-307. 0,41 / 0,25 п.л.

A5. **Клишков, В.А.** Спектральные и люминесцентные свойства активированных ионами эрбия стекол на основе $98\text{MgCaSrBaYAl}_2\text{F}_{14}-2\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ / В.А. Клишков, В.А. Асеев // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2019. (апрель). – Т. 19. – № 2. – С. 222-228. 0,54 / 0,4 п.л.

A6. **Klinkov, V.** Temperature sensor based on upconversion luminescence of Er^{3+} -doped fluoroaluminate glasses / V. Klinkov, V. Aseev, A. Semench, E. Tsimmerman // Sensors and Actuators A: Physical. – 2018. – Т. 277. – С. 157-162. 0,82 / 0,5 п.л.

A7. **Klinkov, V. A.** Advanced materials for fiber communication systems / V. A. Klinkov, A. V. Semench, E. A. Tsimmerman // Internet of Things, Smart Spaces, and Next Generation Networks and Systems. – Springer, Cham, 2017. – С. 184-195. 0,71 / 0,5 п.л.

Публикации в иных изданиях:

A8. **Клишков, В.А.** Особенности фторалюминатных стекол с малыми добавками фосфатов, активированных фторидами редкоземельных элементов / В.А. Клишков // Труды II Всероссийской научной конференции «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики 3-го поколения». г. Чебоксары, 22-24 мая 2014 г. – Т.1. – С. 131-133. 0,15 / 0,15 п.л.

A9. **Клишков, В.А.** Формирование смешанного фторофосфатного каркаса во фторалюминатных стеклах / В. А. Клишков, Т. В. Бочарова, Д. С. Сысоев // Материалы форума с международным участием. «Неделя науки СПбПУ». г. Санкт-Петербург, 01- 06 декабря 2014г. – 2015. – С. 165-166. 0,13 / 0,05 п.л.

A10. **Клишков, В.А.** Комплексное спектроскопическое исследование активированных фторалюминатных стекол с малыми добавками фосфатов / В. А. Клишков, Т. В. Бочарова, Д. С. Сысоев, С. А. Тарасов //Сборник материалов конференции «Наука настоящего и будущего». г. Санкт-Петербург 12 – 13 март 2015 г. – Т. 12. – С. 188. 0,1 / 0,02 п.л.

A11. **Клишков, В. А.** Разработка составов на основе халькогенидных стекол, пригодных для протекания кооперативных оптических явлений в среднем ИК диапазоне / В. А. Клишков, А. В. Семенча, Н. Т. Сударь, В. А. Асеев //Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017). Материалы XIV Международной конференции. г. Санкт-Петербург, 29 мая-02 июня 2017 г. – Т.1. – С. 295-297. 0,16 / 0,1 п.л.

A12. **Клишков, В.А.** Интеграция температурного датчика на основе явления фотолюминесценции и микролинзы для ИК светодиодов / В.А. Клишков //Материалы II научно-технической конференции молодых ученых и специалистов «Материаловедческие, технологические проблемы и направления развития пассивных электронных компонентов и фотоэлектрических и оптоэлектронных приборов ИК диапазона», Санкт-Петербург, 15 – 16 мая 2018 г. –Т.1. – С. 53-54. 0,08 / 0,08 п.л.