

АП-КОНВЕРСИЯ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ НА ИОНАХ ЭРБИЯ И ТУЛИЯ В СЛЕДОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ: СМЕНА СХЕМ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЭНЕРГОПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ РЕШЕТКУ

И. А. Ходасевич^{1*}, А. А. Корниенко², П. П. Першукевич¹,
В. А. Асеев³, М. А. Ходасевич¹, А. С. Грабчиков¹

УДК 535.33+535.35+535.372

¹ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072, Минск, просп. Независимости 68-2, Беларусь; e-mail: i.khodasevich@dragon.bas-net.by

² Витебский государственный технологический университет, 210035, Витебск, Беларусь

³ Университет ИТМО, 199034, Санкт-Петербург, Россия

(Поступила 10 августа 2017)

Приведены данные по наблюдению одновременной ап-конверсии на присутствующих в кристалле $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ в следовой концентрации ионах эрбия и тулия, возбуждаемой ИК излучением с длиной волны ~ 806 нм. На основе анализа полученных результатов обсуждается изменение схем возбуждения ап-конверсии с ростом уровня возбуждения и делается вывод о возможности участия кристаллической решетки в переносе энергии от ионов эрбия к ионам тулия.

Ключевые слова: редкоземельные ионы, эрбий, тулий, ап-конверсия, КGW, следовая концентрация.

Data on observation of simultaneous up-conversion on the trace erbium and thulium ions in $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ crystal excited by IR radiation with the wavelength near 806 nm are presented. The change of excitation schemes with increase of pumping level and participation of crystal matrix in energy transfer from erbium to thulium ions are discussed.

Keywords: rare-earth ions, erbium, thulium, up-conversion, KGW, trace concentration.

Введение. Кристаллы, допированные редкоземельными ионами (РЗИ), являются основой оптических элементов твердотельных лазерных систем как с селективной (излучением диодных лазеров), так и с неселективной (ламповой) накачкой [1]. Некоторые из них могут использоваться одновременно для лазерной генерации и нелинейного преобразования на эффекте вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) — ВКР-самопреобразования [2]. При независимом ВКР-преобразовании допирование РЗИ необязательно, поскольку КР осуществляется на колебаниях кристаллической решетки [3, 4]. Как показано в [5, 6], если РЗИ присутствуют в активных кристаллах в количествах $< 10^{-2}$ ат.%, соответствующих технологически неконтролируемой примеси (следовых РЗИ), то, подвергаясь воздействию генерируемого лазерного или возбуждающего диодного излучения, они начинают активно вовлекаться в нелинейные процессы с поглощением нескольких фотонов и последующим испусканием ап-конверсионного излучения, что может приводить к активным потерям [5—7]. Насколько нам известно, до сих пор основное внимание в исследовании ап-конверсионных процессов, возникающих под действием лазерного излучения на РЗИ в следовой концентрации, уделялось ситуациям, в которых ап-конверсия осуществляется на одном типе РЗИ [5—8].

В настоящей работе исследована одновременная ап-конверсия на двух типах ионов — эрбия и тулия, находящихся в кристалле в следовой концентрации, — ранее наблюдавшаяся только при вы-

UP-CONVERSION OF IR RADIATION IN $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ CRYSTAL ON ERBIUM AND THULIUM IONS IN THE TRACE CONCENTRATION: CHANGE OF EXCITATION SCHEMES AND ENERGY TRANSFER THROUGH CRYSTAL LATTICE

I. A. Khodasevich^{1*}, A. A. Kornienko², P. P. Pershukovich¹, V. A. Aseev³, M. A. Khodasevich¹, A. S. Grabtchikov¹ (B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: i.khodasevich@dragon.bas-net.by; ² Vitebsk State Technological University, 210035, Vitebsk, Belarus; ³ University ITMO, 199034, St.-Petersburg, Russia)

соких концентрациях, когда межзонный энергообмен эффективен [9]. Также проанализированы режимы ап-конверсии в зависимости от уровня возбуждения и возможность энергопереноса через кристаллическую решетку.

Эксперимент. Исследованы кристаллы калий-гадолиниевого вольфрамата $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (KGW) (ЗАО “Инкром”, Россия) размерами $3 \times 3 \times 2$ мм, вырезанные вдоль кристаллографической оси b (N_p). В качестве источника непрерывного ИК излучения использован диодный лазер ML151-808 (ОАО “Милон”, Россия) мощностью до 2.1 Вт. Спектр излучения лазера не выходил за пределы области 805—808 нм во всем диапазоне изменения мощности. Излучение лазера фокусировалось ахроматическим микрообъективом в пучок диаметром в перетяжке 120 мкм, что обеспечивало плотность мощности до 18.6 кВт/см^2 . Ап-конверсионное излучение разлагалось на дифракционных решетках 1200 и 300 штр/мм спектрометра MS3540i (Солар ТИИ, Беларусь) для регистрации люминесценции в диапазоне 400—800 нм с разной чувствительностью и спектральным разрешением 0.06 и 0.24 нм. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась с помощью камеры Spec 10:256 (Roper Scientific, США), охлаждаемой жидким азотом. Спектры возбуждения люминесценции регистрировались спектрофотометром СФЛ-1211А (ЗАО “Солар”, Беларусь).

Результаты и их обсуждение. Спектры ап-конверсионной люминесценции. На рис. 1 представлены спектры испускания и возбуждения некоторых полос ап-конверсионной люминесценции следовых РЗИ. Как видно из рис. 1, *а*, при ориентации $E \parallel N_g$ в спектрах люминесценции присутствуют полосы в областях 520—535, 540—560 и 650—670 нм, соответствующие излучательным переходам Er^{3+} в кристалле KGW с возбужденных мультиплетов ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ на мультиплет ${}^4I_{15/2}$ (рис. 2, *б*). В процессе ап-конверсии при поглощении фотонов накачки заселение мультиплетов ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ может осуществляться как при переходе ионов с нижележащих возбужденных уровней непосредственно в рассматриваемые мультиплеты, так и путем релаксации энергии с вышележащих возбужденных уровней. Аналогичным образом возможно заселение мультиплета ${}^4F_{9/2}$ либо непосредственно, либо с уровней ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$. Спектр возбуждения люминесценции в полосе 540—560 нм, полученный по стандартной методике с помощью излучения ксеноновой лампы (т. е. при однофотонном возбуждении) и регистрации фиксированной длины волны стоксова испускания, имеет выраженные максимумы

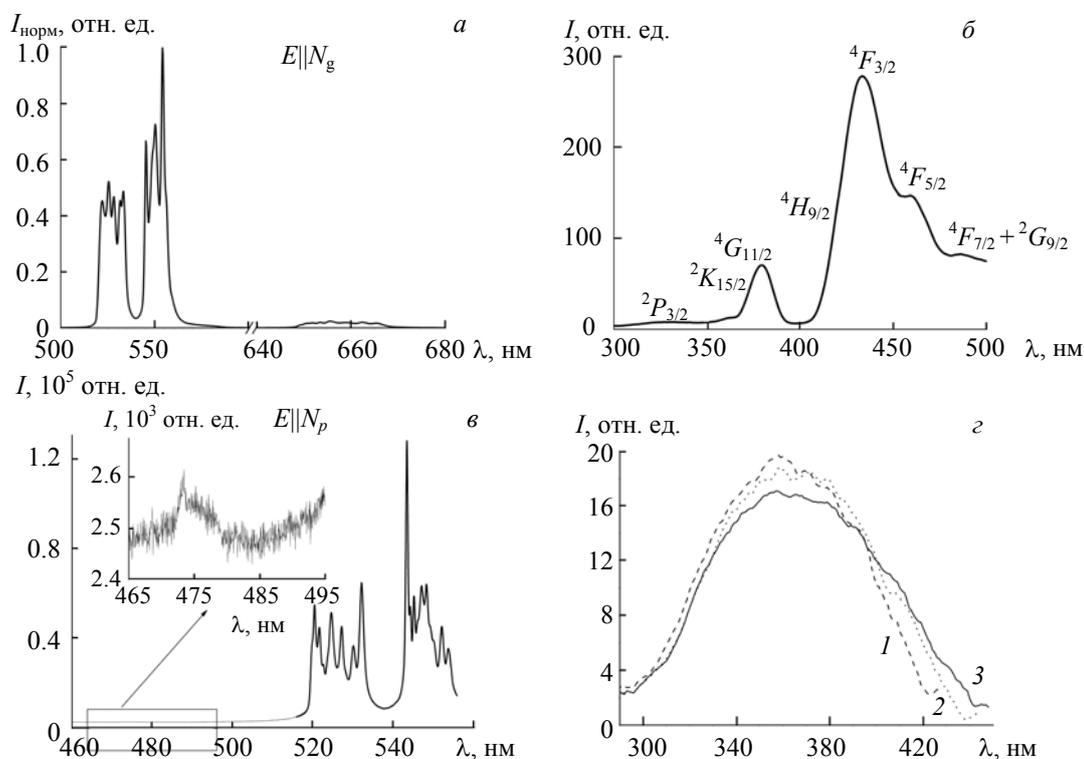


Рис. 1. Спектры ап-конверсионной люминесценции в диапазонах 500—680 (*а*) и 460—560 нм (*в*) и стоксова возбуждения (*б*, *г*) следовых РЗИ в недопированном кристалле KGW; *б* — $\lambda_{\text{рег}} = 550$ нм; *г* — $\lambda_{\text{рег}} = 465$ (1), 474 (2) и 482 нм (3)

мы при 325, 360, 380, 430, 460 и 485 нм (рис. 1, б). Это предполагает участие в заселении испускающего мультиплета $^4S_{3/2}$ вышележащих уровней Er^{3+} : $^2P_{3/2}$ (325 нм) [10], $^2K_{15/2}$ (360 нм), $^4G_{11/2}$ (381 нм), $^4F_{3/2}$ (448 нм), $^4F_{5/2}$ (455 нм), $^2G_{7/2}$ (483 нм) и $^4F_{7/2}$ (492 нм) [11]. Указанные уровни являются вышележащими также по отношению к мультиплетам $^2H_{11/2}$ и $^4F_{9/2}$, поэтому они могут участвовать и в их заселении. С учетом интенсивности полос в спектре возбуждения (рис. 1, б) с большей вероятностью это будет происходить через уровни $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$ и $^4F_{7/2}$. Таким образом, основной вклад в испускание обеспечивается ионами эрбия, вовлеченными в поглощение нескольких фотонов излучения диодного лазера с последующей люминесценцией из возбужденных состояний.

Отнесение голубой полосы спектра ап-конверсионного испускания (рис. 1, в), зарегистрированного при $E||N_p$ в диапазоне 465—485 нм, представляет особый интерес, поскольку имеющиеся данные указывают на ее связь не с ионами Er^{3+} , а с Tm^{3+} , схема энергетических уровней которого приведена на рис. 2, а. Действительно, положение наблюдаемой полосы (472—478 нм) соответствует люминесценции Tm^{3+} в кристалле KGW с мультиплета 1G_4 [12], а форма подобна спектрам люминесценции, наблюдаемой в кристаллах KGW внутри резонатора ВКР-лазера [5], обоснование связи которой с испусканием Tm^{3+} приведено в [6]. Однако, как указано в [13], ап-конверсионное испускание с мультиплета 1G_4 ионов Tm^{3+} не наблюдается при возбуждении излучением с $\lambda = 808$ нм, но оно возможно при энергопереносе между РЗИ [13] в условиях, например, солегирования ионами Tm^{3+} и Er^{3+} [9]. В нашем случае в силу очень низких концентраций примесей Er^{3+} и Tm^{3+} , соответствующих уровню микропримесей, процессы прямого обменного характера между этими ионами маловероятны, так как только 1.6 % ионов в предположении их случайного распределения образуют пары, способные к такому обмену [5]. Спектр возбуждения голубой полосы люминесценции, полученный по стандартной методике, показывает, что она может возбуждаться излучением из широкого диапазона 320—415 нм (по полувысоте спектра) с практически близкой для каждой длины волны регистрации люминесценции эффективностью (рис. 1, з). Этой области длин волн соответствует излучение, поглощаемое мультиплетами Er^{3+} $^2P_{3/2}$, $^2G_{7/2}$, $^2K_{15/2}$, $^2G_{9/2}$ и $^4G_{11/2}$, а также мультиплетом Tm^{3+} 1D_2 (~357—366 нм). Гладкий широкий контур полосы спектра возбуждения характерен для поглощения групп атомов кристаллической основы [14], в кристалле KGW — это анионы $[\text{WO}_4]^{2-}$ и $[\text{WO}_6]^{6-}$, имеющие широкие спектры поглощения в области 200—400 нм и испускающие широкополосную люминесценцию с максимумами вблизи 450 и 470 нм. Положение и форма зарегистрированного спектра возбуждения (рис. 1, з) соответствуют полосе переноса заряда комплекса $[\text{WO}_6]^{6-}$. Поэтому полагаем, что голубая полоса люминесценции может возбуждаться с участием передачи энергии от матрицы кристалла.

Так как спектр голубой люминесценции зарегистрирован при высоких мощностях излучения диодного лазера, для выяснения особенностей процесса энергопереноса на ионы Tm^{3+} с ростом уровня возбуждения рассмотрим каналы заселения энергетических уровней ионов Er^{3+} и Tm^{3+} и испускания люминесценции, отношения интенсивностей зеленых и красной полос люминесценции Er^{3+} , а также результаты многопараметрического анализа полученных ап-конверсионных спектров Er^{3+} .

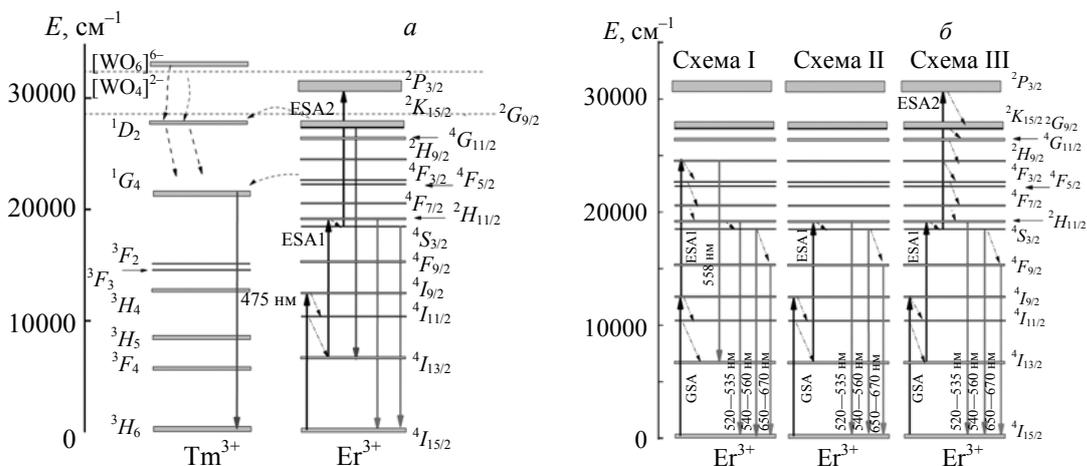


Рис. 2. Схемы энергетических уровней РЗИ с каналами возбуждения и испускания люминесценции: а — Er^{3+} и Tm^{3+} для зеленой и голубой областей; б — Er^{3+} для зеленой и красной областей; стрелки вверх — фотоны возбуждающего излучения, вниз — каналы испускания, наклонные — каналы релаксации; горизонтальный пунктир — зона энергий края полосы поглощения кристалла KGW

Схемы возбуждения ионов Er^{3+} . Схемы энергетических уровней Er^{3+} в кристалле KGW вместе с некоторыми каналами их заселения и испускания люминесценции представлены на рис. 2, б.

Как показано в [10, 15, 16], при низких концентрациях РЗИ основным механизмом осуществления процесса ап-конверсии является поглощение из возбужденного состояния (ESA). Для эффективной реализации ESA необходим энергетический резонанс между включенными в процесс возбуждения мультиплетами и квантом возбуждающего излучения. Используемое нами излучение диодного лазера удовлетворяет условию резонансности. Длине волны 805—808 нм соответствуют фотоны с энергией в диапазоне 12422—12376 cm^{-1} резонансной энергии переходов Er^{3+} [11]: ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (12559—12399 cm^{-1}), ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (12324—12705 cm^{-1}) и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^3P_{3/2}$ (~12380—13420 cm^{-1}) [10, 11]. Переходы ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ (11945—12224 cm^{-1}) и ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ (12177—12360 cm^{-1}) являются квазирезонансными. В этом случае энергия поглощаемого фотона превышает энергию этих переходов на $\Delta E \sim 150$ —480 и 62—245 cm^{-1} , но энергетические дефекты ΔE компенсируются одним фононом кристаллической решетки KGW [3]. Кроме того, при непрерывном возбуждении процесс ESA более эффективно реализуется с участием долгоживущих возбужденных мультиплетов [17]. Вычисленные по стандартной теории интенсивностей Джадда—Офельта, учитывающей слабое конфигурационное взаимодействие, времена жизни τ мультиплетов Er^{3+} не согласуются с измеренными, например, для ${}^4S_{3/2}$ $\tau_{расч} = 758$ мкс, $\tau_{изм} = 27$ мкс [11]. Однако в оксидных системах существенно влияние возбужденных конфигураций, поэтому для получения более точной информации о временах жизни возбужденных мультиплетов Er^{3+} использована модифицированная теория Джадда—Офельта в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (АСКВ) [18—20]. Учет АСКВ позволяет непротиворечиво по отношению к экспериментальным данным описать одновременно интенсивности абсорбционных переходов и времена жизни мультиплетов Er^{3+} . Данные выполненных расчетов представлены в табл. 1 вместе с информацией о безызлучательных переходах [21].

Таблица 1. Вычисленные в приближении АСКВ времена жизни (τ) возбужденных мультиплетов иона Er^{3+} в кристалле KGW, коэффициенты ветвления с них (β) и вероятности безызлучательных переходов (W)

Переход		Излучательный		Безызлучательный
		β	τ , мкс	W , s^{-1} [21]
${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{13/2}$	0.12	229	$5 \cdot 10^3$
${}^4I_{9/2}$	${}^4I_{13/2}$	0.40	284	$1.4 \cdot 10^6$
	${}^4I_{11/2}$			
${}^4F_{9/2}$	${}^4I_{15/2}$	0.89	320	$4.9 \cdot 10^4$
	${}^4I_{9/2}$			
${}^4S_{3/2}$	${}^4I_{15/2}$	0.71	51	$2 \cdot 10^3$
	${}^4I_{13/2}$	0.25		
	${}^4F_{9/2}$			
${}^2H_{11/2}$	${}^4I_{15/2}$	0.97	38	
	${}^4F_{9/2}$	0.03		
${}^4F_{7/2}$	${}^4I_{15/2}$	0.69	115	$1.4 \cdot 10^{10}$
	${}^4I_{13/2}$	0.18		
	${}^2H_{11/2}$			
${}^4F_{5/2}$	${}^4I_{15/2}$	0.36	143	$4 \cdot 10^9$
	${}^4I_{13/2}$	0.47		
	${}^4F_{7/2}$			
${}^4F_{3/2}$	${}^4I_{15/2}$	0.38	174	
	${}^4I_{11/2}$	0.41		
	${}^4I_{9/2}$	0.15		
${}^2H_{9/2}$	${}^4I_{15/2}$	0.46	150	$8.3 \cdot 10^5$
	${}^4I_{13/2}$	0.43		
	${}^4I_{11/2}$	0.09		
	${}^4F_{3/2}$			

Продолжение табл. 1

Переход		Излучательный		Безызлучательный $W, \text{с}^{-1}$ [21]
		β	$\tau, \text{мкс}$	
${}^4G_{11/2}$	${}^4I_{15/2}$	0.90	10	
${}^2G_{9/2}$	${}^4I_{13/2}$	0.83	14	
	${}^4I_{11/2}$	0.01		
${}^2K_{15/2}$			226	
${}^2G_{7/2}$			32	
${}^2P_{3/2}$	${}^4I_{15/2}$	0.05	90	
	${}^4I_{13/2}$	0.20		
	${}^4I_{11/2}$	0.23		
	${}^4I_{9/2}$	0.07		
	${}^4F_{9/2}$	0.04		
	${}^4S_{3/2}$	0.29		
	${}^2H_{11/2}$	0.01		
	${}^4F_{7/2}$	0.05		
	${}^4F_{5/2}$	0.03		
	${}^4F_{3/2}$	0.01		
	${}^2H_{9/2}$	0.02		

Рассмотрим возможные каналы пошагового ESA-заселения уровней Er^{3+} излучением с $\lambda \sim 806$ нм, люминесценция которых попадает в зеленую и красную области спектра (рис. 2, б). Возбуждение по схеме ESA с учетом резонансности по энергии может осуществляться с участием следующих переходов: ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ и ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$. Заселение уровня ${}^4I_{9/2}$ обеспечивается поглощением из основного состояния (GSA). С него безызлучательно часть ионов переходит на уровень ${}^2I_{11/2}$ с вероятностью $W = 1.4 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$. На начальном этапе заселение мультиплета ${}^4I_{13/2}$ может происходить излучательно с уровня ${}^4I_{9/2}$ (коэффициент ветвления $\beta \approx 0.40$) и безызлучательно с уровня ${}^2I_{11/2}$ ($W = 5 \cdot 10^3 \text{с}^{-1}$).

Поскольку времена жизни мультиплетов ${}^2H_{9/2}$ (150 мкс) и ${}^4F_{3/2}$ (174 мкс) — величины одного порядка, а при комнатной температуре коэффициент поглощения излучения на длинах волн оптического перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ существенно больше коэффициента поглощения перехода в возбужденное состояние ${}^4F_{3/2}$ ([11], рис. 3), то вероятнее реализация возбуждения ESA по каналу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ (рис. 2, б, схема I).

Увеличение населенности уровня ${}^4I_{13/2}$ также возможно при переходе на него части ионов Er^{3+} с мультиплета ${}^2H_{9/2}$ ($\beta \approx 0.43$). Оставшиеся в возбужденном состоянии ${}^2H_{9/2}$ ионы при последовательной релаксации ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ с $W = 8.3 \cdot 10^5 \text{с}^{-1}$, ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ с $W = 4 \cdot 10^9 \text{с}^{-1}$, ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$ с $W = 1.4 \cdot 10^{10} \text{с}^{-1}$ будут переходить на нижележащие уровни с заселением мультиплетов ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$, что подтверждается спектром возбуждения (рис. 1, б). Наряду с каналом возбуждения по схеме I (рис. 2, б) с учетом эффективного заселения мультиплета ${}^4I_{13/2}$ с уровней ${}^2H_{9/2}$ и ${}^4I_{9/2}$ через ${}^4I_{11/2}$ в наших условиях преимущественным также будет второй шаг поглощения ESA с переходом ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (схема II). Согласно [10, 16, 17, 22—24], для разных сред, легированных ионами Er^{3+} , двухфотонный процесс ап-конверсионного возбуждения зеленой люминесценции излучением с $\lambda \sim 800\text{—}810$ нм является типичным механизмом. Однако при низкой концентрации Er^{3+} ($1.1 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ ($\sim 1.6\%$)) в KGW авторы [10] высказали предположение о возможном участии третьего поглощаемого фотона с заселением уровня ${}^2P_{3/2}$ при ESA переходе ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ (схема III).

Информацию о каналах заселения испускающих мультиплетов можно также получить из зависимости интенсивности люминесценции от мощности возбуждающего излучения [25]. Анализ поведения интенсивности зарегистрированной нами люминесценции в ходе развития ап-конверсии показывает, что интенсивность зеленых и красной полос нарастает с увеличением мощности излучения диодного лазера и выходит на насыщение при мощности >1 Вт. Величины n наклона прямой двойной логарифмической зависимости интенсивности люминесценции от мощности ИК возбуждения для обеих зеленых полос (${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$) и красной полосы (${}^4F_{9/2}$) одинаковы ~ 1.9 (рис. 3, а).

Наряду с такой зависимостью, обычно используемой для интерпретации механизма ап-конверсии, в ряде работ продемонстрирована эффективность применения отношения интенсивностей разных полос, например зеленой и красной полос ап-конверсионной люминесценции эрбия, для демон-

страции зависимости перераспределения интенсивности между полосами от концентрации РЗИ и типа кристаллической решетки [26—29], а также длительности воздействия возбуждающего излучения [30—32]. Выполненное в этих работах моделирование процесса ап-конверсии подтвердило, что поведение зависимости $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$ отражает механизм заселения испускающих мультиплетов. Поэтому мы проанализировали зависимость отношения интенсивности обеих зеленых полос люминесценции Er^{3+} к интенсивности ее красной полосы ($I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$) от мощности ИК возбуждения (рис. 3, б, в).

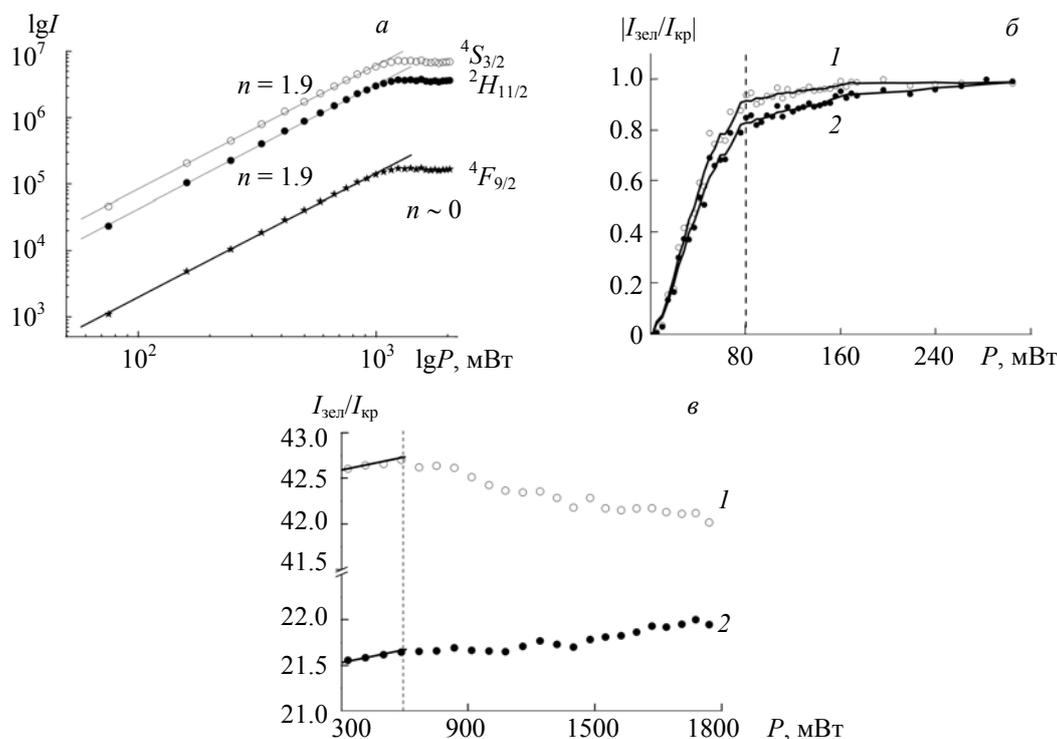


Рис. 3. Зависимости интенсивности ап-конверсионной люминесценции Er^{3+} в зеленой и красной областях от мощности ИК возбуждения: *a* — в двойном логарифмическом представлении; *б* и *в* — нормированные отношения интенсивностей $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$ в диапазонах мощности 5—300 (*б*) и 300—2100 мВт (*в*): 1 — для полосы 540—560 нм (${}^4S_{3/2}$); 2 — для полосы 520—535 нм (${}^2H_{11/2}$); шаг изменения мощности ~ 75 мВт (*a*, *в*) и ~ 5 мВт для $P = 5$ —180 мВт, ~ 25 мВт для 180—300 мВт (*б*)

Анализ зависимостей отношения интенсивностей $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$. Мультиплеты ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ связаны излучательным процессом с $\beta \approx 0.03$, а с мультиплетом ${}^4S_{3/2}$ заселение уровня ${}^4F_{9/2}$ осуществляется безызлучательным переходом с $W = 2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Согласно полученным данным, для обеих полос зеленой люминесценции зависимости $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$ в диапазоне мощности 5—300 мВт изменяются немонотонно. При малых мощностях ИК возбуждения до ~ 80 мВт отношение интенсивностей растет быстро (рис. 3, б). Это нарастание связано с постепенным заселением промежуточных уровней Er^{3+} , приводящих к возбуждению мультиплетов ${}^4S_{3/2}$ (кривая 1) и ${}^2H_{11/2}$ (кривая 2). Далее происходит плавное нарастание, причем, как видно, нормированные зависимости $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$ не совпадают, т. е. возбуждение люминесценции в каждую из полос осуществляется разными путями и интенсивность люминесценции в области 540—560 нм (кривая 1) нарастает быстрее. Разницу в поведении зависимостей можно объяснить следующим образом: при переходе с мультиплетов ${}^2H_{9/2}$ на уровень ${}^4I_{13/2}$ испускание ионов Er^{3+} происходит в область 557 нм (рис. 2, б, схема I). Такая люминесценция будет перекрываться с полосой люминесценции с мультиплетов ${}^4S_{3/2}$ (540—560 нм), увеличивая интенсивность этой полосы при малых мощностях и обеспечивая заселенность уровня ${}^4I_{13/2}$. Снижение скорости нарастания зависимости $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$ для длинноволновой полосы при повышении мощности ИК возбуждения от 80 до 300 мВт указывает на конкуренцию схем I и II с увеличением вклада схемы II (рис. 2, б). Участие схемы II подтверждается наблюдаемым на рис. 3, в сохранением пропорциональности между зависимостями 1 и 2 в диапазоне мощностей ~ 300 —600 мВт, что соответствует пропорциональности между

населенностями мультиплетов ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ и означает непосредственное заселение мультиплета ${}^2H_{11/2}$. На реализацию схемы II также указывает совпадение коэффициентов n для обеих зеленых и красной полос люминесценции ($n \approx 1.9$) (рис. 3, а), т. е. возбуждение излучающих уровней ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ осуществляется по одному и тому же каналу с поглощением двух фотонов.

При больших мощностях возбуждающего излучения нарастание зависимости отношения $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$ для коротковолновой (520—530 нм) полосы (рис. 3, в, кривая 2) с одновременным убыванием ее для длинноволновой (540—560 нм) полосы (кривая 1) зеленой люминесценции свидетельствует об увеличении населенности мультиплета ${}^2H_{11/2}$ и уменьшении населенности уровня ${}^4S_{3/2}$. Это возможно при реализации возбуждения по схеме III (рис. 2, б). Поглощение третьего фотона возбуждающего излучения с переходом части Er^{3+} с ${}^4S_{3/2}$ на ${}^2P_{3/2}$ приводит к уменьшению населенности мультиплета ${}^4S_{3/2}$ и отношения $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$ (рис. 3, в, кривая 1). После этого часть ионов Er^{3+} , находящихся в состоянии ${}^2P_{3/2}$, благодаря фононам решетки кристалла может возвратиться в состояние ${}^2H_{11/2}$, увеличивая населенность этого мультиплета и $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$ (кривая 2). Другая часть возбужденных ионов переходит в основное состояние путем передачи энергии матрице КГВ. Следует отметить, что усилению передачи энергии между ионами Er^{3+} и решеткой могут также способствовать следовые ионы Fe^{3+} при формировании комплексов $[\text{FeO}_6]^{6-}$, так как в этом случае они имеют возбужденные состояния с хорошим энергетическим резонансом по отношению к уровням ${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{7/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ иона эрбия [33].

Как известно, мультиплеты ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ являются температурно-связанными и вышеописанное поведение отношений $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$ может быть обусловлено изменением температуры кристалла, вызванным поглощением ИК излучения, особенно при непрерывном воздействии [34]. Проанализируем степень влияния температуры на интенсивность испускания люминесценции с этих уровней.

Многопараметрический анализ ап-конверсионного спектра в области 500—700 нм. Информация о температурном влиянии на ап-конверсионную люминесценцию содержится в зависимости результатов спектральных измерений от мощности возбуждения. Она может быть оценена из совокупности данных с помощью многопараметрического анализа с использованием метода главных компонент (МГК) [36]. Этот метод успешно применен к анализу спектров люминесценции РЗИ [6, 35, 37, 38], в частности, для определения шариковой структуры энергетических уровней иона иттербия с использованием температурной зависимости интенсивности люминесценции [37]. Нами он использован для оценки степени температурного влияния на ап-конверсионную люминесценцию ионов эрбия.

МГК уменьшает размерность данных с минимальной потерей информации. В процессе анализа исследуются проекции данных, называемые главными компонентами (ГК). Уменьшение размерности данных осуществляется за счет ограничения числа рассматриваемых ГК. Первая ГК (ГК1) характеризуется счетами (scores) — величинами, соответствующими проекции данных с максимальными вариациями (дисперсией), что обеспечивает сохранение наибольшей информативности. Вторая ГК (ГК2) соответствует данным с наибольшими изменениями в проекции, перпендикулярной проекции первой компоненты и т. д. В МГК также используется понятие нагрузки — коэффициенты перехода из исходного пространства спектральных отсчетов в пространство ГК. Часто учет двух или трех ГК достаточен для извлечения наиболее существенной информации.

В настоящей работе проанализированы данные измерений в широком спектральном диапазоне 500—700 нм. Данные предварительно обрабатывались с вычитанием фона и центрированием средних значений на всех длинах волн. Анализ показывает, что основные изменения соответствуют именно зеленой и красной полосам люминесценции и для моделирования достаточно двух или трех ГК, поскольку ГК1 описывает 99.989 % всей дисперсии данных, ГК2 0.01 % и все остальные 0.001 %. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Несмотря на математический формализм метода, можно найти соответствие между ГК и физическими параметрами или эффектами в рассматриваемой системе. Сравнение зависимостей счетов в ГК1 и интегральной интенсивности люминесценции от мощности ИК возбуждения показывает подобие поведения этих характеристик (рис. 4, а). Кроме того, нагрузки в ГК1 повторяют форму спектра люминесценции. Поэтому можно утверждать, что ГК1 описывает изменение интегральной интенсивности полос люминесценции от мощности возбуждающего излучения.

Известно, что при увеличении температуры интенсивность коротковолновой полосы зеленой люминесценции ионов Er^{3+} возрастает, а длинноволновой уменьшается. Согласно [35], это отражается в противоположности знака нагрузок для двух полос зеленой люминесценции. Анализ нагрузок во вторую и третью ГК показывает, что за исключением ограниченного количества длин волн нагрузки для коротковолновой полосы люминесценции с мультиплета ${}^2H_{11/2}$ и длинноволновой полосы, испус-

каемой с мультиплета ${}^4S_{3/2}$, имеют противоположные знаки (рис. 4, б). Это позволяет сделать вывод, что температурные изменения в населенности мультиплетов ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ с достаточной точностью описываются в пространстве ГК2-ГК3, суммарная дисперсия данных которых 0.011 % (для старших ГК <0.001 %). Сравнение дисперсий, объясняемых ГК1 (99.989 %) и остальными ГК (0.011 %), показывает, что изменения интенсивности полос, вызванные перераспределением населенностей температурно-связанных уровней ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} , малы по сравнению с изменениями, вызванными населенностями рабочих уровней, обусловленными увеличением мощности ИК возбуждения. Таким образом, анализ с помощью МГК показывает, что в нашем случае изменением температуры кристалла, вызванным поглощением ИК излучения, можно пренебречь. Следовательно, поведение зависимостей $I_{\text{зел}}/I_{\text{кр}}$, приведенных на рис. 3, в, объясняется возбуждением ап-конверсионной люминесценции по схеме III (рис. 2, б).

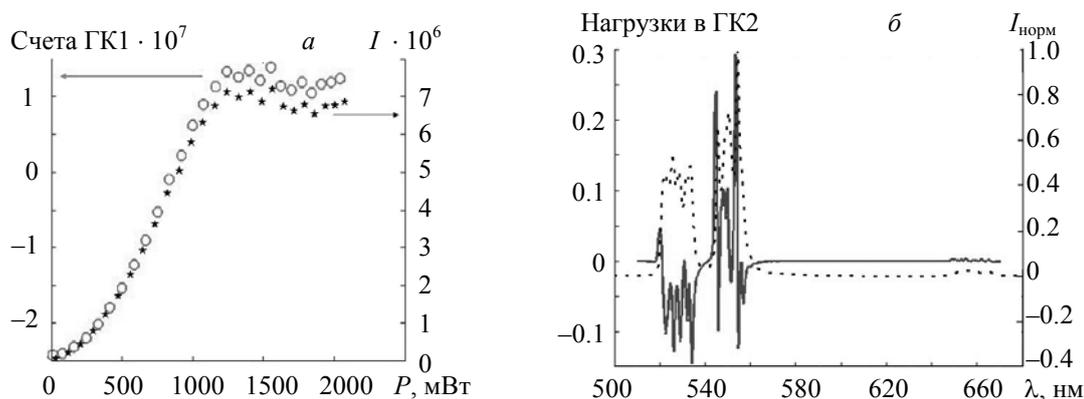


Рис. 4. Сравнение счетов ГК1 и интенсивности люминесценции от мощности ИК возбуждения (а) и нагрузок в ГК2 и спектра люминесценции (б)

Возбуждение ионов тулия. Известно, что между Tm^{3+} и Er^{3+} возможен прямой обмен энергией с участием мультиплетов Er^{3+} ${}^4I_{13/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4F_{3/2}$, ${}^2K_{15/2}$ (${}^2G_{9/2}$) и Tm^{3+} 3F_4 , 3H_4 , 1G_4 , 1D_2 [10]. Для этого требуются концентрации РЗИ, обеспечивающие расстояние между ионами <400 Å [14]. Другой способ обмена энергией между Er^{3+} и Tm^{3+} — перенос энергии с возбужденной матрицы кристалла KGW, который можно проиллюстрировать следующим образом. Матрица кристалла KGW содержит группу $[\text{WO}_6]^{6-}$, способную к обмену энергией с РЗИ через полосу передачи заряда. Gd^{3+} является ближайшим соседом к поглощающим группам и может замещаться на Er^{3+} или Tm^{3+} . В структуре KGW угол между атомами в цепочках $\text{Gd}-\text{W}-\text{O}$ 152° , т. е. близок к 180° , поэтому кристалл KGW считается хорошим люминофором [14]. Следовательно Er^{3+} , возбужденный при ESA-переходе с мультиплета ${}^4S_{3/2}$ в состояние ${}^2P_{3/2}$ с энергией $\approx 30770\text{—}31750\text{ см}^{-1}$ [10] (рис. 2, б, схема III), способен безызлучательно передать ее в полосу поглощения одной из ближайших к нему групп $[\text{WO}_6]^{6-}$. Затем эта энергия может мигрировать по кристаллу, передаваясь между группами, пока рядом не окажется ион Tm^{3+} , способный ее поглотить [39, 40, 14] (рис. 2, а). Кроме того, как отмечалось в [12], при низкой концентрации Tm^{3+} заселение мультиплета 1G_4 , испускающего в области 465—485 нм, эффективнее осуществляется при участии мультиплета 1D_2 . Полоса поглощения мультиплета 1D_2 ионов Tm^{3+} $\sim 27300\text{—}28000\text{ см}^{-1}$ [12] находится у края полосы поглощения матрицы KGW ($E > 28570\text{ см}^{-1}$) (рис. 2, а), и для компенсации энергетического зазора $\Delta E < 600\text{ см}^{-1}$ достаточно одного фона (901.5 или 768 см^{-1}) кристаллической решетки. Участие матрицы KGW подтверждается спектром возбуждения голубой полосы люминесценции (рис. 1, з).

Таким образом, возбуждение ап-конверсионной люминесценции ионов эрбия при последовательном поглощении трех фотонов ИК излучения способствует переносу энергии в кристаллическую матрицу KGW. Последующее распространение энергии по решетке и передача ее ионам тулия приводят к их возбуждению и испусканию люминесценции в области 475 нм.

Закключение. Экспериментально исследовано резонансное возбуждение ап-конверсионной люминесценции следовых ионов Er^{3+} излучением с $\lambda \sim 0.8\text{ мкм}$. На основе анализа данных подтверждено, что на начальном этапе ап-конверсия развивается по двухфотонному механизму поглощения из воз-

бужденного состояния. Однако по мере увеличения мощности ИК возбуждения возникает конкуренция между каналами заселения испускающих мультиплетов с развитием трехфотонного механизма при высоком уровне мощности ИК возбуждения. При поглощении третьего фотона ИК излучения ионами Er^{3+} осуществляется передача энергии кристаллической матрице. Перенос энергии в матрицу кристалла KGW подтверждается экспериментальным наблюдением испускания ионов Tm^{3+} с мультиплета 1G_4 в голубой спектральной области и спектрами возбуждения ионов Er^{3+} и Tm^{3+} . Полученные результаты свидетельствуют о возможности вовлечения кристаллической решетки в энергоперенос между редкоземельными ионами разных типов (Er и Tm) даже при весьма низких их концентрациях и умеренных средних мощностях лазерного излучения.

Авторы признательны канд. физ.-мат. наук Г. А. Курило за предоставленную возможность регистрации спектра возбуждения длинноволновой зеленой полосы люминесценции, а также академику В. А. Орловичу за полезные обсуждения и критические замечания при подготовке статьи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 16.1651.2017/4.6).

- [1] **W. Koechner**. *Solid-State Laser Engineering*, Springer (2006)
- [2] **Т. Т. Басиев**. УФН, **169** (1999) 1149—1155
- [3] **A. S. Grabtchikov, A. N. Kuzmin, V. A. Lisinetskii, G. I. Ryabtsev, V. A. Orlovich, A. A. Demidovich**. *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 3742—3744
- [4] **Н. М. Паск**. *Progress Quantum Electron.*, **27** (2003) 3—56
- [5] **И. А. Ходасевич, А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, А. С. Грабчиков**. *Опт. и спектр.*, **115** (2013) 372—382
- [6] **J. J. Neto, Ch. Artlett, A. Lee, J. Lin, D. Spence, J. Piper, N. U. Wetter, H. Pask**. *Opt. Mater. Express*, **4** (2014) 889
- [7] **R. Peretti, A.-M. Jurduc, B. Jacquier, C. Gonnet, A. Pastouret, E. Burov, O. Cavani**. *Opt. Express*, **18** (2010) 20455 — 20460
- [8] **И. А. Ходасевич, А. С. Грабчиков, А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина**. *Опт. и спектр.*, **119** (2015) 734—740
- [9] **S. Tanabe, K. Suzuki, N. Soga, T. Hanada**. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11** (1994) 933—942
- [10] **M. Rico, M. C. Pujol, F. Diaz, C. Zaldo**. *Appl. Phys. B*, **72** (2001) 157—162
- [11] **M. C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Sole, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguilo, F. Diaz**. *Appl. Phys. B*, **68** (1999) 187—197
- [12] **F. Gueell, X. Mateos, J. Gavalda, R. Sole, M. Aguilo, F. Diaz, J. Massons**. *J. Lumin.*, **106** (2004) 109—114
- [13] **R. Lisieckie, W. Ryba-Romanovski, T. Lukasiewicz**. *Appl. Phys.*, **81B** (2005) 43—47
- [14] **Н. С. Полуэктов, Н. П. Ефрюшина, С. А. Гава**. *Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров*, Киев, Навукова думка (1976)
- [15] **F. Auzel**. *Chem. Rev.*, **104** (2004) 139—173
- [16] **S. Georgescu, O. Toma, C. Florea, C. Naud**. *J. Lumin.*, **101** (2003) 87—99
- [17] **S. Georgescu, V. Lupei, A. Petraru, C. Napenciuc, C. Florea, C. Naud, C. Porte**. *J. Lumin.*, **93** (2001) 281
- [18] **И. А. Ходасевич, А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, А. С. Грабчиков**. *Журн. прикл. спектр.*, **79**, № 1 (2012) 45—52 [I. A. Khodasevich, A. A. Kornienko, E. B. Dunina, A. S. Grabtchikov. *J. Appl. Spectr.*, **79** (2012) 38—45]
- [19] **А. А. Корниенко, Л. А. Фомичева, Е. Б. Дунина**. *Материалы науч.-тех. конф. “Квантовая электроника”*, 18—21 ноября 2013 г., Минск, изд. центр Бел. гос. ун-та (2013) 59—60
- [20] **Е. Б. Дунина, А. А. Корниенко**. *Опт. и спектр.*, **116** (2014) 55—61
- [21] **И. А. Ходасевич, А. А. Корниенко, Е. Б. Дунина, А. С. Грабчиков**. *Журн. прикл. спектр.*, **81**, № 6 (2014) 966—969 [I. A. Khodasevich, A. A. Kornienko, E. B. Dunina, A. S. Grabtchikov. *J. Appl. Spectr.*, **81**, N 6 (2015) 1056—1059]
- [22] **R. Scheps**. *Prog. Quant. Electr.*, **20** (1996) 271—358
- [23] **G. C. Jones, S. N. Houde-Walter**. *J. Opt. Soc. Am. B*, **22** (2005) 825—830
- [24] **Ya. Yu, Zh. Wu, S. Zhang**. *J. Alloys and Compounds*, **302** (2000) 204—208

- [25] **M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Luethi, H. U. Guedel, M. P. Hehlen.** *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 3337—3346
- [26] **G. Y. Chen, Y. Liu, Y. G. Zhang, G. Somesfalean, Z. G. Zhang, Q. Sun, F. P. Wang.** *Appl. Phys. Lett.* **91**, N 13 (2007) 133103(1—3)
- [27] **F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu.** *Nature*, **463**, N 7284 (2010) 1061—1065
- [28] **D. Solis, E. De la Rosa, O. Meza, L. A. Diaz-Torres, P. Salas, C. Angeles-Chavez.** *J. Appl. Phys.*, **108** (2010) 023103-1—023103-93
- [29] **Q. Lü, Y. Wu, A. Li, Y. Wang, Y. Gao, H. Peng.** *Mater. Sci. Eng. B*, **176** (2011) 1041—1046
- [30] **M. Marin-Dobrincic, E. Cantelar, F. Cusso.** *Opt. Mater. Express*, **2** (2012) 1529—1537
- [31] **C. F. Gainer, Gi han S. Joshua, C. R. De Silva, M. Romanowski.** *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 18530—18533
- [32] **T. Passuello, F. Piccinelli, M. Pedroni, M. Bettinelli, F. Mangiarini, R. Naccache, F. Vetrone, J. A. Capobianco, A. Speghini.** *Opt. Mater.*, **33**, N 4 (2011) 643—646
- [33] **Г. Е. Малашкевич, М. В. Коржик, М. Г. Лившиц, В. Б. Павленко, А. Л. Блинов, М. А. Борик.** *Физика и химия стекла*, **15** (1989) 675—686
- [34] **B. Cao, J. Wu, Xu. Wang, Ya. He, Zh. Feng, B. Dong.** *Sensors*, **15** (2015) 30981—30990
- [35] **М. А. Ходасевич, В. А. Асеев, Ю. А. Варакса, Е. В. Колобкова, Г. В. Синицын.** *Mater. Phys. Mechan.*, **24** (2015) 18—23
- [36] **K. H. Esbensen, P. Geladi.** *Principal Component Analysis: Concept, Geometrical Interpretation, Mathematical Background, Algorithms, History, Practice, Comprehensive Chemometrics*, Oxford, Elsevier, **2** (2009) 211—226
- [37] **M. Khodasevich, Y. Varaksa, G. Sinitsyn, V. Aseev, M. Demesh, A. Yasukevich.** *J. Lumin.*, **187** (2017) 295—297
- [38] **В. А. Асеев, Ю. А. Варакса, Е. В. Колобкова, Г. В. Синицын, М. А. Ходасевич.** *Опт. и спектр.*, **118** (2015) 760—762
- [39] **M. J. Weber.** *Phys. Rev. B*, **4** (1971) 2932—2939
- [40] **L. A. Rieseberg, H. W. Moos.** *Phys. Rev.*, **174** (1968) 429—438