

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA**  
Wydział Elektroniki i Technik Informatycznych



**Rozprawa doktorska**  
**mgr Artura Wnuka**

**pt. "Zjawisko lawinowe w materiałach laserowych  
domieszkowanych jonami holmu"**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Michał Malinowski**

*Praca niniejsza powstała dzięki współpracy trzech instytucji:  
Instytutu Mikroelektroniki i Optoelektroniki, Politechniki Warszawskiej,  
Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie  
oraz Laboratorium Fizyko-Chemii Materiałów Luminescencyjnych Uniwersytetu w Lyonie.*

*Dziękuję mojemu promotorowi prof. Michałowi  
Malinowskiemu za cierpliwość i aktywną pomoc.*

*Dziękuję dr Marie-France Joubert oraz pracownikom i  
kolegom z Laboratorium Fizyko-Chemii Materiałów  
Luminescencyjnych Uniwersytetu w Lyonie za gościnę, opiekę  
i owocną współpracę.*

*Dziękuję Instytutowi Technologii Materiałów Elektronicznych  
za wspieranie moich wysiłków.*

*Dziękuję moim koleżankom i kolegom za stworzenie atmosfery  
skupienia i pracy.*



## Oznaczenia użyte w tekście:

H - hamiltonian

n - główna liczba kwantowa

l - poboczna liczba kwantowa

$m_l$  - magnetyczna liczba kwantowa

$m_s$  - spinowa liczba kwantowa

N - liczba elektronów na powłoce

L - wypadkowy moment orbitalny

S - wypadkowy spin

J - całkowity moment wypadkowy

$A_{21}$  - prawdopodobieństwo emisji spontanicznej,

$B_{12}$  - współczynnik absorpcji

$B_{21}$  - współczynnik emisji wymuszonej

$\rho$  - gęstość promieniowania

$E_{1,2}$  - poziom energetyczny

h - stała Plancka

$\nu$  - częstotliwość

c - prędkość światła

$\lambda$  - długość fali

W - prawdopodobieństwo przejścia

I - natężenie promieniowania

N - gęstość jonów

n - obsadzenie poziomu

$\tau$  - czas życia

k - stała Boltzmana

T - temperatura

$|\varphi_{el}^f\rangle$  - stan elektronowy końcowy

$|\varphi_{el}^i\rangle$  - stan elektronowy początkowy

$\hbar \omega$  - energia fononu

$\hbar \omega_D$  - energia Debye'a

$\rho$  - gęstość kryształu

$\vartheta$  - prędkość dźwięku

## Spis treści:

1. Wstęp.....	3
1.1.Wprowadzenie.....	3
1.2.Temat i cel pracy.....	4
2. Właściwości spektroskopowe jonów lantanowców.....	5
2.1.Wprowadzenie.....	5
2.2.Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią. Równania Einsteina.....	6
2.3.Konfiguracja elektronowa lantanowców.....	8
2.4.Procesy relaksacji wzbudzonych stanów elektronowych.....	11
2.4.1. Zanik promienisty.....	11
2.4.2. Zanik bezpromienisty.....	14
2.4.3. Dyfuzja wzbudzenia.....	16
2.4.4. Transfer energii.....	17
2.4.5. Relaksacja skrośna.....	18
2.5.Zagadnienia intensywności przejść optycznych w jonach lantanowców. Przybliżenie Judda-Ofelta.....	19
3. Procesy konwersji wzbudzenia.....	23
3.1.Absorpcja ze stanu wzbudzonego. ....	23
3.2.Konwersja wzbudzenia poprzez transfer energii.....	24
3.3.Proces lawinowy.....	27
4. Przegląd literatury na temat zjawiska lawinowego.....	31
4.1.Wprowadzenie.....	31
4.2.Zjawisko lawinowe w materiałach domieszkowanych jonami $\text{Pr}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ oraz $\text{Pr}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ .....	31
4.3.Zjawisko lawinowe w materiałach domieszkowanych $\text{Ho}^{3+}$ oraz $\text{Ho}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ ....	34
4.4.Zjawisko lawinowe w materiałach domieszkowanych $\text{Ni}^{3+}$ oraz $\text{Os}^{4+}$ .....	35
4.5.Lasery z konwersją wzbudzenia.....	35
4.6.Podsumowanie.....	36
5. Badania spektroskopowe materiałów domieszkowanych holmem.....	42
5.1.Wprowadzenie.....	42
5.2.Próbki i aparatura pomiarowa.....	42
5.3.Badanie podstawowych właściwości spektroskopowych.....	48

5.3.1. Interpretacja wyników.....	51
5.4.Zjawisko lawinowe.....	54
5.4.1. Wyniki pomiarów.....	54
5.4.2. Interpretacja wyników.....	63
5.5.Konwersja wzbudzenia przy wzbudzaniu ciągłym w zakresie podczerwieni.....	65
5.5.1. Procedura pomiarowa oraz uzyskane wyniki.....	65
5.5.2. Interpretacja wyników.....	73
5.6.Badanie dynamiki konwersji wzbudzenia w światłowodzie ZBLAN domieszkowanym holmem.....	80
6. Modelowanie procesów konwersji wzbudzenia.....	83
6.1.Wprowadzenie.....	83
6.2.Opis zjawiska lawinowego za pomocą macierzy gęstości.....	83
6.3.Budowa modelu w oparciu o metodę uśrednionego pola.....	85
6.3.1. Zjawisko lawinowe w materiałach domieszkowanych holmem przy wzbudzeniu falą o długości około 580 nm.....	86
6.3.2. Modelowanie konwersji wzbudzenia we włóknie ZBLAN przy wzbudzaniu promieniowaniem o długości fali 890 nm.....	98
6.4.Podsumowanie.....	101
7. Proces lawinowy – analogie do innych zjawisk nieliniowych.....	103
8. Podsumowanie pracy.....	108
9. Bibliografia.....	111

# 1 Wstęp

## 1.1. Wprowadzenie.

W 1960 roku Teodor Maiman [1] opublikował obszerny opis działania pierwszego, skonstruowanego w oparciu o kryształ rubinu, lasera. Ten niepozorny, mieszczący się na dłoni przyrząd dał początek nowym dziedzinom nauki, nowym metodom badawczym, oraz przybierając coraz to nowe formy, znalazł tysiące zastosowań w technice. Natychmiast po doniesieniu Maimana rozpoczęto poszukiwania nowych ośrodków aktywnych. W ostatnich latach szczególne zainteresowanie budzą lasery pracujące w krótkofalowej części widma widzialnego oraz w nadfiolecie.

Lasery ciała stałego pracujące w zakresie światła niebieskiego i bliskiego nadfioletu są intensywnie badane ze względu na liczne zastosowania między innymi do optycznego zapisu informacji, w mikrofotolitografii i medycynie. Emisję promieniowania w tym zakresie, w materiałach dielektrycznych domieszkowanych jonami ziem rzadkich, można zrealizować wykorzystując zjawiska nieliniowe, generację harmoniczných bądź procesy wielojonowe lub wielofotonowe zwane procesami konwersji wzbudzenia. Lasery z konwersją wzbudzenia generują promieniowanie o długości fali krótszej od długości fali promieniowania pompującego.

Układy laserowe z konwersją wzbudzenia budzą szczególne zainteresowanie ze względu na możliwość optycznego pompowania sprawnymi źródłami promieniowania podczerwonego jakimi są diody i lasery półprzewodnikowe. Pierwszy raz akcję laserową z konwersją wzbudzenia uzyskano w 1971 roku w kryształach  $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ho}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$  [2].

Zjawisko lawinowe (*ang. photon avalanche*) jest złożonym i wydajnym procesem konwersji wzbudzenia. Po raz pierwszy zostało zaobserwowane w 1979 roku w kryształach  $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$  [3]. W większości badanych do tej pory układów zjawisko to obserwowano jedynie w niskich temperaturach. Tylko w kilku przypadkach stwierdzono jego istnienie w temperaturze pokojowej, m.in. w  $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{ZBLAN}:\text{Er}^{3+}$  oraz  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  [4].

W 1990 roku powstał pierwszy laser z konwersją wzbudzenia na drodze zjawiska lawinowego zbudowany w oparciu o kryształ  $\text{LaCl}_3$  domieszkowany prazeodymem [5]. Do dnia dzisiejszego uruchomiono kilka urządzeń tego typu charakteryzujących się wysoką sprawnością przetwarzania promieniowania pompy na emisję widzialną.



## 1.2. Temat i cel pracy

Na podstawie analizy układu poziomów energetycznych jonów lantanowców oraz dotychczasowych wyników badań zjawiska lawinowego w szeregu materiałów postawiono następujące tezy:

- układ poziomów energetycznych jonu  $\text{Ho}^{3+}$  w materiałach laserowych umożliwia występowanie zjawiska lawinowego,
- parametry matrycy dielektrycznej mają istotny wpływ na przebieg zjawiska lawinowego, a jej dobór pozwala na kształtowanie tego zjawiska w szerokim zakresie.

Głównym celem pracy było zbadanie właściwości spektroskopowych i analiza zjawisk prowadzących do emisji promieniowania widzialnego, a w szczególności zjawiska lawinowego, w szerokiej grupie tlenkowych i fluorkowych dielektrycznych ośrodków laserowych domieszkowanych jonami holmu. W trakcie pracy po raz pierwszy zaobserwowano i zbadano proces lawinowy w kryształach  $\text{YAG}:\text{Ho}^{3+}$  i  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  oraz szczegółowo zbadano to zjawisko w kryształach YAP oraz w szkłe fluorkowo-cyrkonowym ZBLAN.

Podstawową metodą badawczą wykorzystaną do realizacji postawionych w pracy zadań była wysokorozdzielcza spektroskopia laserowa. W wyniku analizy otrzymanych wyników zaproponowano mechanizm zjawiska lawinowego w materiałach holmowych i opisano go za pomocą równań obsadzeń. Prawidłowość proponowanego modelu została zweryfikowana przy pomocy symulacji komputerowej.

W pracy wielokrotnie, obok terminologii polskiej, podano w nawiasach jej angielskie odpowiedniki. Praktyka ta ma na celu uściślenie polskiej terminologii, gdyż piśmiennictwo, dotyczące tematu pracy, w języku polskim niemal nie istnieje.

W pracy można wyróżnić trzy zasadnicze części. Część pierwsza jest wprowadzeniem do teorii zjawisk związanych z absorpcją i emisją promieniowania w materiałach domieszkowanych jonami ziem rzadkich wraz z przeglądem literatury. Na część drugą składa się prezentacja wyników badań spektroskopowych oraz ich interpretacja. Trzecia część pracy dotyczy matematycznego modelowania dynamiki procesów konwersji wzbudzenia ze szczególnym uwzględnieniem procesu lawinowego oraz prezentuje zjawisko lawinowe na szerokim tle innych zjawisk nieliniowych występujących w przyrodzie. Pracę kończy podsumowanie zawierające, między innymi, wykaz publikacji powstałych w trakcie prac nad przygotowaniem niniejszej rozprawy doktorskiej.

## Właściwości spektroskopowe jonów lantanowców

### 2.1. Wprowadzenie.

Lantanowce to grupa 16 pierwiastków posiadających w różnym stopniu zapełnioną powłokę elektronową 4f. Zamiennie bywają nazywane również „ziemiami rzadkimi”. Pierwszy człon tej zwyczajowej nazwy sięga swą historią do czasów działania alchemików. Aż do końca XVIII wieku określenie „ziemia” znaczyło mniej więcej tyle, co dzisiejszy pierwiastek. Cechą charakterystyczną owych ziem było, iż nie topiły się ani nie zmieniały swej postaci w trakcie ogrzewania. Dopiero Antoni Wawrzyniec Lavoisier stwierdził, że tak pojęte „ziemie” są, w terminologii współczesnej chemii, tlenkami metali.

Kiedy w 1794 roku J. Gadolin odkrył itr, a w 1804 roku M. K. Klaproth oraz niezależnie J.J. Berzelius i W. Hisinger odkryli cer, na zasadzie analogii do funkcjonującego wówczas terminu „ziemie alkaliczne” opisującego tlenki wapnia, strontu i baru, nazwali nowo odkryte pierwiastki metalami ziem rzadkich. Przymiotnik „rzadkie” odnosił się oczywiście do częstości występowania owych pierwiastków. W dzisiejszej literaturze pomija się często słowo „metal” i mianem ziem rzadkich określa się pierwiastki, a nie ich tlenki, wracając tym samym do terminu „ziemia” rozumianego tak jak w czasach przed Lavoisierem.

Używając terminu „ziemie rzadkie” warto pamiętać, że może on być rozumiany szerzej niż termin lantanowce. Do metali ziem rzadkich oprócz lantanowców zalicza się dosyć często itr i skand, a niekiedy także tor, beryl i cyrkon.

Lantanowce mają bardzo zbliżone do siebie właściwości chemiczne, czego skutkiem historia odkrywania kolejnych pierwiastków z tej rodziny jest zawikłana i pełna pomyłek.

W technice, spośród lantanowców, zastosowanie znalazły: neodym do wyrobu bardzo silnych magnesów stałych, cer jako składnik stopów piroforycznych, ponadto domieszki lantanowców znacznie zwiększają kowalność żeliwa i wytrzymałość aluminium. Metale ziem rzadkich znajdują zastosowanie także w przemyśle ceramicznym i szklarskim oraz do wyrobu koszulek żarowych w przemyśle oświetleniowym. Europ i gadolin stosuje się do pochłaniania neutronów w technice jądrowej. Jednym z istotniejszych zastosowań jest wykorzystanie właściwości optycznych jonów lantanowców, umieszczonych w odpowiednich matrycach, jako luminoforów, ośrodków wzmacniających oraz ośrodków



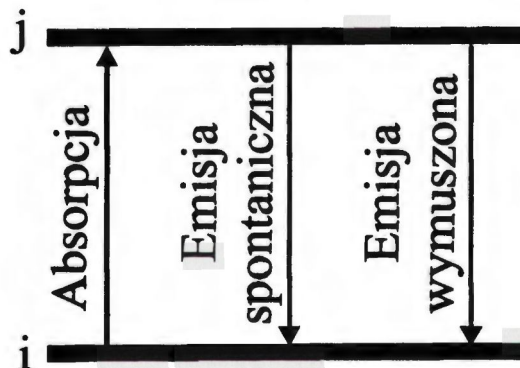
czynnych laserów ciała stałego. Te specyficzne, wynikające z konfiguracji elektronowej, właściwości spektroskopowe jonów lantanowców są tematem niniejszego rozdziału.

## 2.2. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią. Równania Einsteina.

Foton może zostać zaabsorbowany przez ośrodek materialny jeśli jego energia równa jest różnicy energii pomiędzy poziomami energetycznymi ośrodka, sytuację tę można opisać równaniem Plancka:

$$h\nu = \Delta E \quad (2.2.-1)$$

Możliwy jest także proces odwrotny, kiedy ośrodek przechodząc do niższego stanu energetycznego emituje foton. Teoretyczny opis procesów absorpcji i emisji promieniowania, przedstawionych schematycznie na rysunku 2.2.-1, przez ośrodki materialne zaproponował w 1916 roku Albert Einstein [6].



Rysunek 2.2-1. Schemat energetyczny procesów opisanych przez Einsteina.

Ilość przejść absorpcyjnych na jednostkę czasu opisał on następującym równaniem:

$$Z_{ij} = B_{ij} n_i \rho_\nu \quad (2.2.-2)$$

Gdzie  $n_i$  jest ilością obiektów materialnych (atomów, jonów, cząsteczek) w niższym stanie energetycznym,  $\rho_\nu$  jest gęstością promieniowania. Współczynnik proporcjonalności  $B_{ij}$  nazwano współczynnikiem absorpcji Einsteina.

W podobny sposób opisał Einstein ilość aktów emisji w jednostce czasu:

$$Z'_{ji} = A_{ji} n_j \quad (2.2.-3)$$

Gdzie  $n_j$  jest ilością obiektów materialnych w wyższym stanie energetycznym. Prawdopodobieństwo przejścia ze stanu wyższego do niższego  $A_{ji}$  nazywa się współczynnikiem Einsteina emisji spontanicznej.

Istotnym wkładem teorii Einsteina było zapostulowanie, nie obserwowanego wówczas eksperymentalnie, zjawiska emisji wymuszonej. Liczba aktów emisji wymuszonej dana jest równaniem:

$$Z_{ji} = B_{ji} n_j \rho_\nu \quad (2.2.-4)$$

Prawdopodobieństwo emisji wymuszonej  $B_{ji}$  nazywane jest współczynnikiem Einsteina dla emisji wymuszonej.

W stanie równowagi termodynamicznej całkowita szybkość absorpcji równa jest całkowitej szybkości emisji:

$$B_{ij} n_i \rho_\nu = A_{ji} n_j + B_{ji} n_j \rho_\nu \quad (2.2.-5)$$

Z równania tego można wyznaczyć współczynnik  $B_{ij}$ :

$$B_{ij} = \frac{n_j}{n_i} \left( \frac{A_{ji}}{\rho_\nu} + B_{ji} \right) \quad (2.2.-6)$$

Poza tym spełnione musi być również równanie Boltzmana opisujące stosunek obsadzenia poziomu wzbudzonego  $j$  do obsadzenia poziomu podstawowego  $i$ :

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (2.2.-7)$$

gdzie  $g_i$  i  $g_j$  to stopnie degeneracji, odpowiednio poziomu podstawowego  $i$  i poziomu wzbudzonego. Jeżeli do równania (2.2.-6) podstawimy prawą stronę równania (2.2.-7) to otrzymamy wzór:

$$B_{ij} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \left( \frac{A_{ji}}{\rho_\nu} + B_{ji} \right) \quad (2.2.-8)$$

w przypadku gdy  $T \rightarrow \infty$ , zgodnie z wzorem Plancka  $\rho_\nu$  również dąży wtedy do nieskończoności, otrzymamy wzór postaci:



$$B_{ij} = \frac{g_j}{g_i} B_{ji} \quad (2.2.-9)$$

W przypadku przejść wewnątrz podpowłoki elektronowej 4f,  $g_j / g_i = 1$  tak więc:

$$B_{ij} = B_{ji} \quad (2.2.-10)$$

Wynika z tego, że przejścia absorpcyjne są tak samo prawdopodobne jak wymuszone przejścia emisyjne. Ponieważ obsadzenie poziomu wzbudzonego  $j$  jest dużo mniejsze niż poziomu podstawowego  $i$  i to liczba przejść absorpcyjnych znacznie przewyższa liczbę przejść emisyjnych wymuszonych. Oczywiście, pozostałą większość przejść emisyjnych stanowią przejścia spontaniczne. Widać z tego, że w warunkach równowagi termodynamicznej spontaniczne przejścia emisyjne są dominujące.

Prawdopodobieństwo przejść absorpcyjnych jest proporcjonalne do kwadratu momentu przejścia między termami elektronowymi:

$$B_{ij} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |R_{ij}|^2 \quad (2.2.-11)$$

Moment przejścia  $R_{ij}$  można wyznaczyć rozwiązując równanie Schrödingera zależne od czasu:

$$|R_{ij}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^* \mu \Psi_j d\tau \quad (2.2.-12)$$

w którym  $\mu$  jest operatorem momentu dipolowego.

### 2.3. Konfiguracja elektronowa lantanowców.

Konfiguracje elektronowe pierwiastków oraz trójdatnich jonów lantanowców przedstawiono w tabeli 2.3.-1.

Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego w zakresie optycznym zachodzi z udziałem elektronów znajdujących się na niezapełnionej podpowłoce 4f, na której znaleźć się może maksymalnie 14 elektronów (Lutet). Jak widać z tabeli 2.3.-1, za podpowłoką 4f znajdują się jeszcze, obsadzone elektronami, podpowłoki 5s i 6s, które skutecznie ekranują przed wpływem otoczenia odpowiedzialne za przejścia optyczne elektrony 4f. Specyficzna struktura energetyczna jonów ziem rzadkich wynika z szeregu oddziaływań będących przyczyną kolejnych rozszczepień poziomów energetycznych. Najsilniejszym oddziaływaniem jest oddziaływanie kulombowskie będące sumą oddziaływań dodatnio naładowanego jądra i niosących ujemny ładunek elektryczny elektronów na

wewnętrznych, zamkniętych podpowłokach (konfiguracja elektronowa ksenonu). Pole kulombowskie powoduje rozszczepienie o energii rzędu  $10000 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabela 2.3-1. Konfiguracje elektronowe atomów lantanowców za zamkniętą powłoką ksenonu.

Symbol	Konfiguracja elektronowa atomów	Konfiguracja elektronowa jonów $\text{Ln}^{3+}$	Stan podstawowy Ln
La	$5d^1 6s^2$	$5s^2 6s^2$	$^1S_0$
Ce	$4f^1 6s^2$	$4f^1 5s^2 6s^2$	$^2F_{5/2}$
Pr	$4f^2 6s^2$	$4f^2 5s^2 6s^2$	$^3H_4$
Nd	$4f^3 6s^2$	$4f^3 5s^2 6s^2$	$^4I_{9/2}$
Pm	$4f^4 6s^2$	$4f^4 5s^2 6s^2$	$^3L_4$
Sm	$4f^5 6s^2$	$4f^5 5s^2 6s^2$	$^6H_{5/2}$
Eu	$4f^6 6s^2$	$4f^6 5s^2 6s^2$	$^7F_0$
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5s^2 6s^2$	$^8S_{7/2}$
Tb	$4f^8 6s^2$	$4f^8 5s^2 6s^2$	$^7F_6$
Dy	$4f^9 6s^2$	$4f^9 5s^2 6s^2$	$^6H_{15/2}$
Ho	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{10} 5s^2 6s^2$	$^5I_8$
Er	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{11} 5s^2 6s^2$	$^4I_{15/2}$
Tm	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{12} 5s^2 6s^2$	$^3H_6$
Yb	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13} 5s^2 6s^2$	$^2F_{7/2}$
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5s^2 6s^2$	$^1S_0$

W celu scharakteryzowania kolejnego czynnika powodującego rozszczepienie poziomów energetycznych należy posłużyć się wektorowym modelem atomu. W modelu tym przyjmuje się, że momenty pędu elektronów dodają się do siebie wektorowo, dając w wyniku wypadkowy wektor orbitalnego momentu pędu  $\vec{L}$ :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (2.3.-1)$$

Podobnie sumują się wektory spinów dając w wyniku wypadkowy wektor spinu:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (2.3.-2)$$

Suma obu wektorów daje całkowity moment pędu wszystkich elektronów w atomie.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.3.-3)$$

Wszystkie trzy wymienione sumaryczne momenty pędów są skwantowane:



$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (2.3.-4)$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad (2.3.-5)$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (2.3.-6)$$

W ten sposób otrzymujemy liczby kwantowe opisujące wszystkie elektrony w atomie.

L jest orbitalną liczbą kwantową przyjmującą wartości 0, 1, 2, 3, ..., w spektroskopii zamiast cyfr, dla opisanie orbitalnej liczby kwantowej, stosuje się oznaczenia literowe przedstawione w tabeli 2.3.-2

Tabela 2.3.-2. Literowe oznaczenia liczb kwantowych L.

Orbitalna liczba kwantowa L	0	1	2	3	4	5	...
Oznaczenie literowe	S	P	D	F	G	H	...

S jest spinową liczbą kwantową, która może przyjmować wartości 0, 1/2, 1, 3/2, ... Z liczbą tą związane jest pojęcie multipletowości, którą określa się jako  $2S+1$ .

J jest kwantową liczbą całkowitego momentu pędu i może przyjmować następujące wartości:

$$J=(L+S), (L+S-1), (L+S-2), \dots, |L-S| \dots$$

W polu elektrycznym zachodzi sprzężenie orbitalnych i spinowych momentów pędu  $\vec{L}$  i  $\vec{S}$ , zwane sprzężeniem Russela-Saundersa, które obrazowo można opisać jako wspólną precesję obu tych wektorów wokół wyróżnionego kierunku. W wyniku wspólnego kwantowania następuje rozszczepienie poziomów energetycznych o energię rzędu  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Pojawiają się stany elektronowe, różniące się liczbą kwantową J, które nazywa się termami elektronowymi. W spektroskopii termy przyjęto oznaczać w następujący sposób, zwany również notacją Paschena:  $^{2S+1}L_J$ , gdzie lewy górny indeks jest multipletowością termu, litera oznacza liczbę kwantową L, a prawy dolny indeks to wypadkowa liczba kwantowa J.

Empiryczna reguła Hunda pozwala określić liczby kwantowe, a co za tym idzie symbol termu podstawowego. Reguła owa głosi, że termowi podstawowemu odpowiada największa, w danej konfiguracji elektronowej, wartość S i największa, odpowiadająca przyjętemu S, wartość L. Dla pierwiastków od ceru do gadolinu najniższe wartości J odpowiadają najniższym termom. Odwrotnie jest dla pierwiastków od gadolinu do lutetu, gdzie najniższym termom odpowiadają najwyższe wartości J. Powyższe reguły obliczania

termu podstawowego można zapisać w następujący sposób przyjmując, że  $N$  jest liczbą elektronów na podpowłoce 4f:

$$\begin{array}{llll} \text{Od Ce do Gd włącznie:} & S=2/N & L=N(7-N)/2 & J=L-S \\ \text{Od Gd do Lu:} & S=(14-N)/2 & L=(14-N)(N-7)/2 & J=L+S \end{array}$$

Korzystając z podanych wzorów można obliczyć dane termu podstawowego jonu  $\text{Ho}^{3+}$  jako:  $S=(14-10)/2=2$ ,  $L=(14-10)(10-7)/2=6$ ,  $J=2+6=8$  i zapisać go jako  $^5\text{I}_8$ .

Zgodnie z regułą Laporte'a przejścia dipolowe elektryczne są dozwolone tylko pomiędzy termami o różnej parzystości. Parzystość termu określa parzystość wyrażenia  $\Sigma l_i$ . Widać z tego, że wszystkie termy w ramach podpowłoki 4f mają tę samą parzystość. Na mocy powyższej reguły przejścia wewnątrz konfiguracji 4f są zabronione. Na skutek oddziaływania otoczenia jonu, nie wykazującego symetrii inwersyjnej, struktura elektronowa jonu zostaje zaburzona i pojawiają się domieszki stanów o przeciwnej parzystości. Dzięki temu oddziaływaniu przejścia pomiędzy termami podpowłoki 4f są obserwowane.

Oddziaływanie otoczenia jonu, oprócz złamania symetrii i tym samym reguły Laporte'a powoduje rozszczepienie poziomów energetycznych zwane rozszczepieniem Starka. W wypadku jonów ziem rzadkich, ze względu na wspomniane wcześniej ekranowanie podpowłoki f4 elektronami na podpowłokach 5s i 5p, oddziaływanie owo jest niewielkie (w porównaniu z sytuacją jaka ma miejsce w wypadku metali przejściowych) i powoduje rozszczepienie rzędu  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

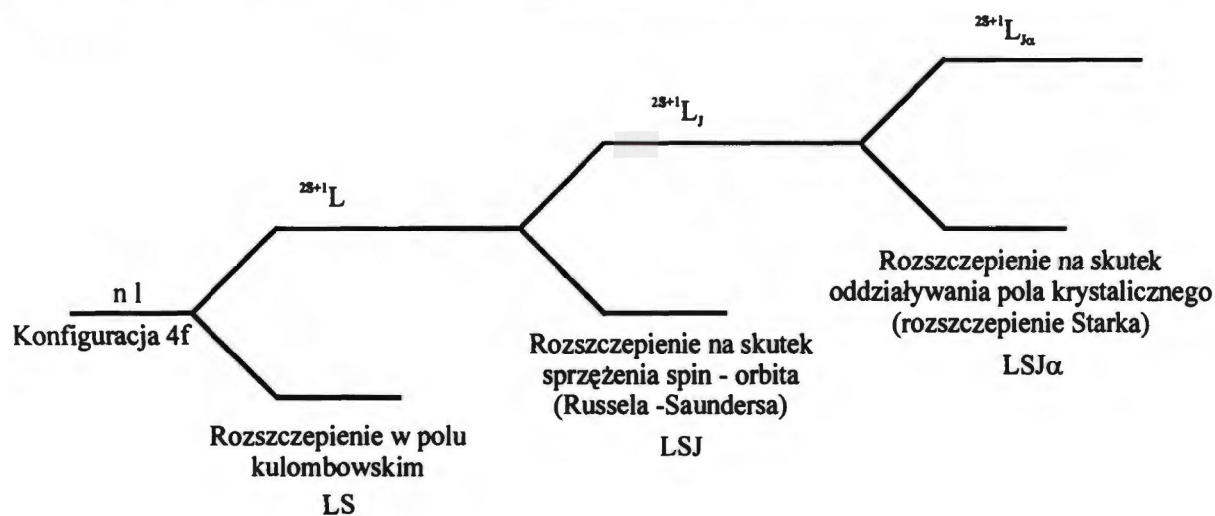
Schematycznie opisane oddziaływania zostały przedstawione na rysunku 2.3.-1, natomiast rysunek 2.3.-2 przedstawia układ poziomów energetycznych jonów ziem rzadkich [7].

## 2.4. Procesy relaksacji wzbudzonych stanów elektronowych

### 2.4.1. Zanik promienisty

Jon przebywający w wyższym stanie energetycznym może przejść do stanu niższego emitując foton o energii  $h\nu$ . Dynamikę takiego zaniku można opisać równaniem:

$$\frac{dn_j}{dt} = -A_{ji} n_j \quad (2.4.1.-1)$$

Rysunek 2.3.-1. Rozszczepienia poziomów energetycznych podpowłoki  $4f^n$ .

Rozwiązując równanie (2.4.1.-1) otrzymamy:

$$n_j = n_0 \exp(-A_{ji}t) \quad (2.4.1.-2)$$

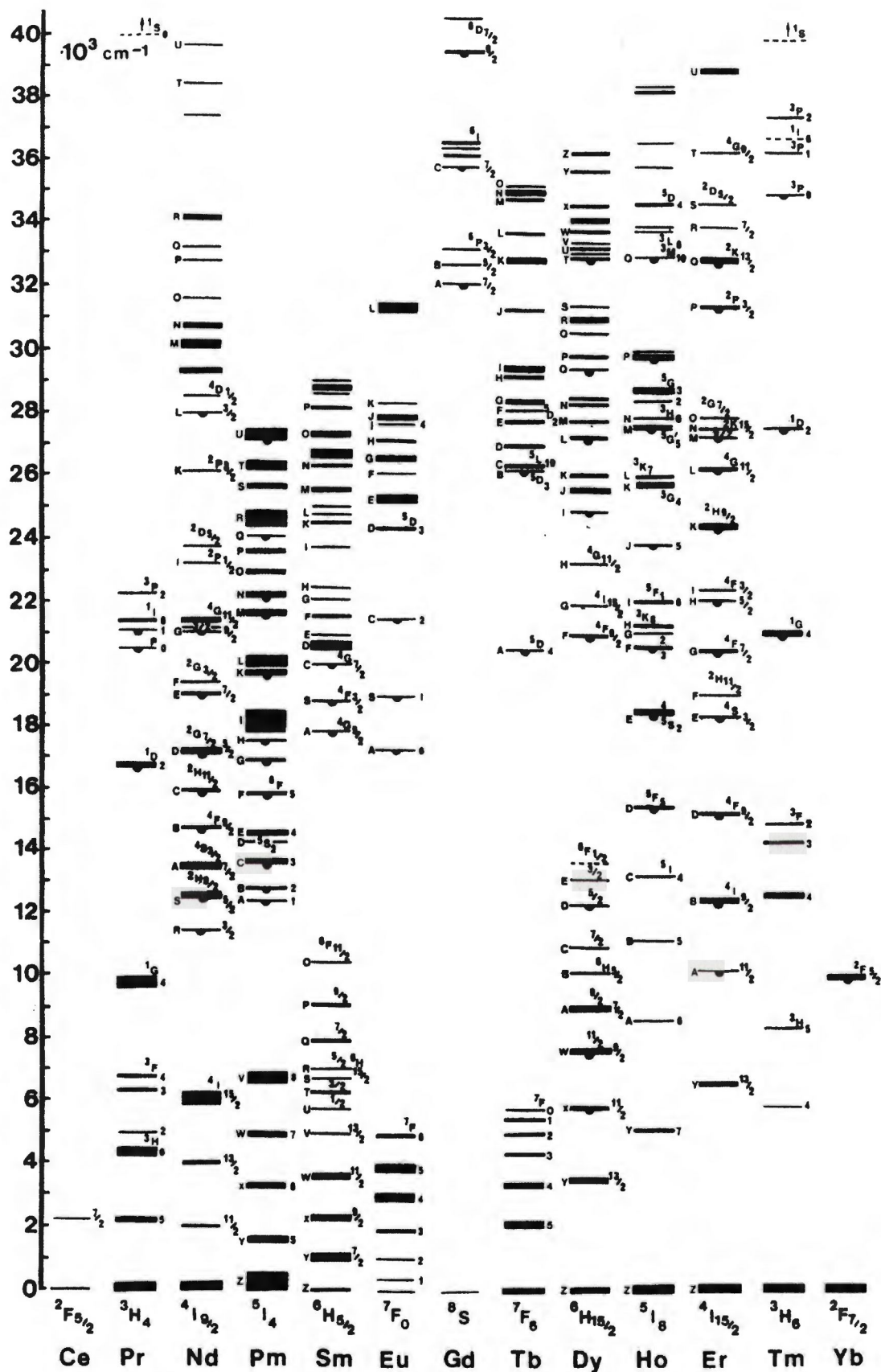
Gdzie  $n_0$  jest początkowym obsadzeniem wzbudzonego stanu energetycznego. Czas  $t$ , po którym obsadzenie stanu  $j$  osiąga wartość  $n_0/e$  nazywa się czasem życia poziomu energetycznego. Stąd promienisty czas życia definiuje się następująco:

$$\tau_r = \frac{1}{A_{ji}} \quad (2.4.1.-3)$$

Z definicji tej wynika, że czas życia poziomu energetycznego, będący odwrotnością prawdopodobieństwa przejścia emisyjnego, ma charakter statystyczny, to znaczy jest średnim czasem życia zbioru  $n$  jonów w danym, wzbudzonym stanie energetycznym. W wypadku gdy z poziomu wzbudzonego mogą zachodzić przejścia do więcej niż jednego poziomu o niższej energii, czas życia poziomu wzbudzonego należy określić jako sumę odwrotności prawdopodobieństw wszystkich tych przejść:

$$\tau_j = \frac{1}{\sum_{i<j} A_{ji}} \quad (2.4.1.-4)$$





Rysunek 2.3.-2. Schemat poziomów energetycznych lantanowców (diagram Diekea) [7].

Udział prawdopodobieństw poszczególnych przejść, w całkowitym prawdopodobieństwie zaniku promienistego danego poziomu, określa współczynnik rozgałęzienia fluorescencji (*ang. branching ratio*):

$$\beta = \frac{A_{ji}}{\sum_{i < j} A_{ji}} \quad (2.4.1.-5)$$

#### 2.4.2. Zanik bezpromienisty.

Znajdujący się w stanie wzbudzonym jon może przejść do stanu niższego rozpraszając energię w postaci termicznych drgań sieci krystalicznej. Kwant energii drgań sieci krystalicznej nazywa się fononem. O ile przerwa energetyczna pomiędzy poziomami jest nie większa od energii Debyea, to relaksacja bezpromienista zachodzi z emisją jednego fononu. Prawdopodobieństwo takich przejść, zachodzących z absorpcją i emisją fononów, można obliczyć stosując złotą zasadę Fermiego. Jeżeli podstawowy i wzbudzony stan elektronowy oznaczymy odpowiednio jako  $|\varphi_{el}^i\rangle$  i  $|\varphi_{el}^j\rangle$  to wzór przybierze postać:

$$W_{em}^{abs} = \frac{3\omega^3}{2\pi\rho\mathfrak{S}\hbar} \left| \langle \varphi_{el}^i | V_1 | \varphi_{el}^j \rangle \right|^2 \left[ \frac{n}{n+1} \right] \quad (2.4.2.-1)$$

gdzie  $\rho$  jest gęstością kryształu,  $\omega$  - częstością przejścia,  $\mathfrak{S}$  jest średnią prędkością dźwięku w kryształach,  $V_1$  jest operatorem Hamiltona dla rozważanego oddziaływania. Czynniki  $n$  dany jest zależnością:

$$n = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.4.2.-2)$$

Przejścia bezpromieniste pomiędzy poziomami energetycznymi, których różnica energii znacznie przekracza energię Debyea, zachodzą z emisją wielu fononów. Zakładając, że przejście zachodzi dla możliwie najmniejszej ilości emitowanych fononów, prawdopodobieństwo relaksacji wielofononowej można opisać wzorem:

$$W^{mf} = W^{mf}(0)(n+1)^p \quad (2.4.2.-3)$$

gdzie  $p$  jest ilością emitowanych fononów.  $W^{mf}$  można wyznaczyć stosując metodę zaproponowaną przez Webera [8]:

$$W^{mf}(0) = A \exp(-\alpha\Delta E) \quad (2.4.2.-4)$$

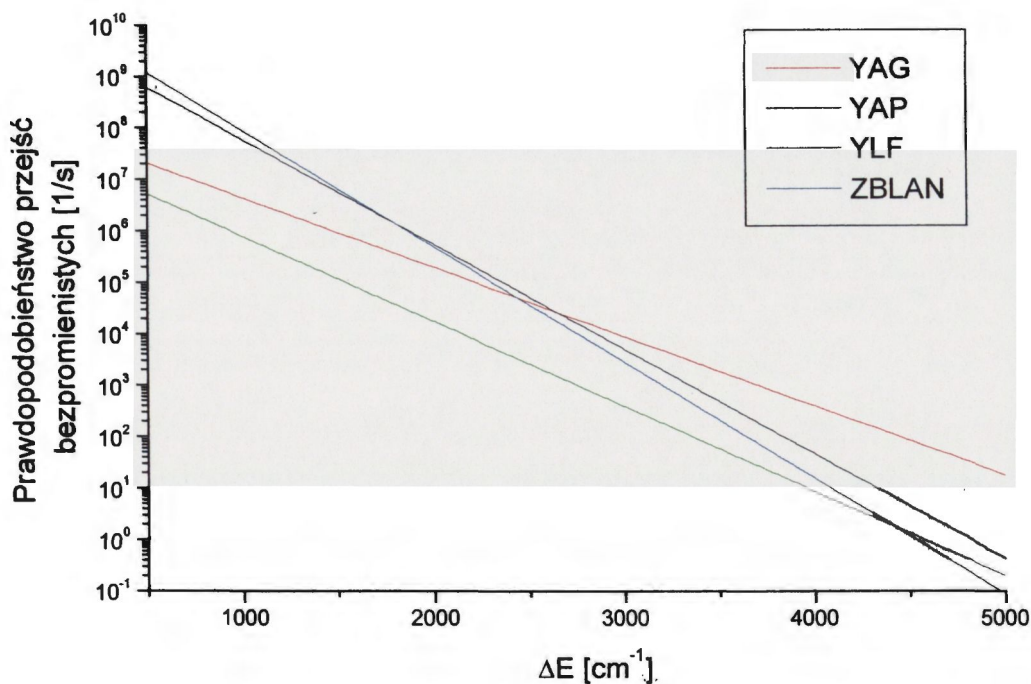
Charakteryzujące ośrodek współczynniki  $A$  i  $\alpha$  we wzorze (2.4.2.-4) są stabilizowane, dlatego powyższy wzór ma charakter praktyczny i w prosty sposób pozwala oszacować prawdopodobieństwa przejść bezpromienistych, pomiędzy poziomami energetycznymi jonów ziem rzadkich, w wielu matrycach. W tabeli (2.4.2-1) przedstawiono wartości stałych  $A$  i  $\alpha$ , oraz maksymalne energie fononów, dla czterech materiałów będących przedmiotem badań opisanych w niniejszej pracy, dwóch materiałów tlenkowych: granatu itrowo glinowego  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) i perowskitu itrowo glinowego  $YAlO_3$  (YAP) oraz dwóch materiałów fluorkowych: fluorku litowo itrowego  $LiYF_4$  (YLF) i szkła fluorkowo-cytrkonowego ZBLAN.

Tabela 2.4.2.-1. Stałe  $A$  i  $\alpha$  oraz maksymalne energie fononów dla wybranych materiałów tlenkowych i fluorkowych

Ośrodek	$A[1/s]$	$\alpha[cm](10^{-3})$	$\omega[cm^{-1}]$
YAG	$9.7 \cdot 10^7$	3.1	865
YAP	$6.42 \cdot 10^9$	4.69	600
YLF	$3.50 \cdot 10^7$	3.8	460
ZBLAN	$1.59 \cdot 10^{10}$	5.19	500

Na podstawie przedstawionych w tabeli danych można wykreślić przebieg zależności prawdopodobieństwa przejść bezpromienistych od różnicy energii pomiędzy multipletami, co zostało przedstawione na rysunku (2.4.2-1).

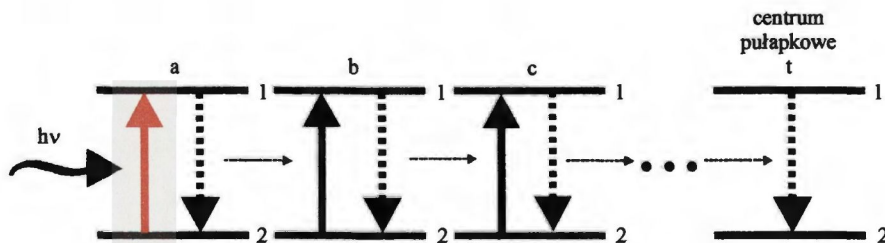




Rysunek 2.4.2.-1. Zależność prawdopodobieństwa przejść bezpromienistych od wielkości przerwy energetycznej dla analizowanych w pracy materiałów.

### 2.4.3. Dyfuzja wzbudzenia

W materiałach o dużej koncentracji centrów aktywnych energia wzbudzenia może być rezonansowo, promieniście bądź bezpromieniście, przekazywana pomiędzy kolejnymi centrami. Proces ten prowadzi często do wygaszania fluorescencji na centrach pułapkowych t. Schematycznie proces ten został przedstawiony na rysunku 2.4.3.-1.



Rysunek 2.4.3.-1. Schemat energetyczny procesu dyfuzji wzbudzenia zakończony rozproszeniem energii na centrum pułapkowym „t”.

## 2.4.4. Transfer energii.

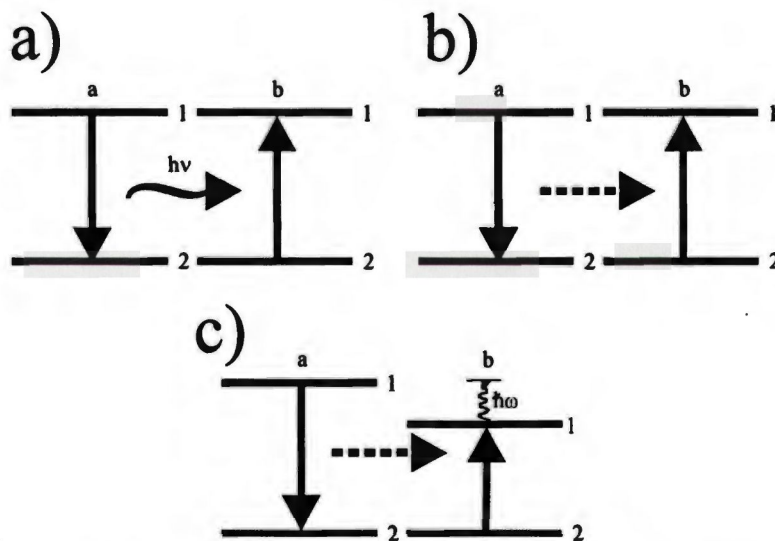
Transfer energii polega na, rezonansowym bądź nierezonansowym, przekazywaniu energii, w sposób promienisty lub bezpromienisty, z jonu, który po pochłonięciu kwantu energii znajduje się w stanie wzbudzonym (donora) do jonu w stanie podstawowym (akceptora). Transfer na drodze promienistej wymaga, aby pasmo emisji donora pokrywało się choć częściowo z pasmem absorpcji akceptora. Jeżeli obydwa pasma opisujemy odpowiednio funkcjami  $g_D(\nu)$  i  $g_A(\nu)$  to prawdopodobieństwo przejścia można zapisać jako:

$$P_{DA}(\nu) = A_{jiD} g_D(\nu) B_{ijA} g_A(\nu) \rho_D(\nu) \quad (2.4.4.-1)$$

Gdzie  $A_{jiD}$  i  $B_{ijA}$  są odpowiednimi współczynnikami Einsteina, a  $\rho_D$  opisuje gęstość strumienia fotonów w odległości  $R$  od donora:

$$\rho_D(\nu) = h\nu / 4\pi R^2 c \quad (2.4.4.-2)$$

Schematy energetyczne różnych procesów transferu energii zostały przedstawione na rysunku 2.4.4-1.



Rysunek 2.4.4.-1. Schematy energetyczne procesów transferu energii,

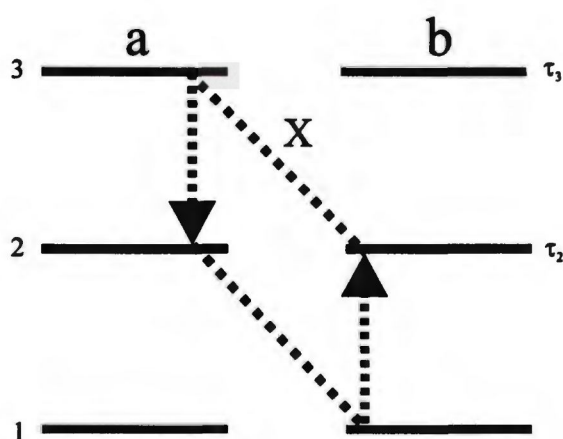
- a) rezonansowego na drodze promienistej,
- b) rezonansowego na drodze bezpromienistej,
- c) nierezonansowego z emisją fononu na drodze bezpromienistej.

## 2.4.5. Relaksacja skrośna

Relaksacja skrośna jest procesem bezpromienistego przekazywania energii pomiędzy dwoma znajdującymi się w bezpośredniej bliskości jonami. Schemat energetyczny procesu został przedstawiony na rysunku 2.4.5.-1. W wyniku tego procesu jon „a”, będący w stanie wzbudzonym 3, przechodzi do stanu wzbudzonego 2 o niższej energii.

Energia jonu „a” zostaje bezpromieniście przekazana jonowi „b”, który ze stanu podstawowego 1 przechodzi do stanu wzbudzonego 2. Opisany proces prowadzi zwykle do wygaszania emisji z poziomu 3 jonu donora. Prawdopodobieństwo relaksacji skrośnej rośnie wraz ze zmniejszaniem się średniej odległości między jonami aktywnymi, a tym samym ze wzrostem ich koncentracji. W wielu kryształach obserwuje się zjawisko nazywane koncentracyjnym wygaszaniem fluorescencji. Polega ono na tym, że natężenie luminescencji silnie domieszkowanych materiałów słabnie wraz ze wzrostem koncentracji jonów. Zjawisko to jest dobrze znane np. w kryształach YAG:Nd<sup>3+</sup>. Układ przedstawiony na rysunku można opisać za pomocą równań obsadzeń poziomów energetycznych wprowadzając wielkość  $X$  określającą prawdopodobieństwo relaksacji skrośnej. Rozwiązując numerycznie równania można otrzymać krzywe zaniku fluorescencji z poziomu 3 i 2. Spośród rozwiązań układu równań dla różnych wartości czasów życia poziomów 3 i 2 należy wyróżnić dwa skrajne przypadki:

1.  $\tau_3 \gg \tau_2$  - obsadzenie poziomu 3 zanika z czasem życia poziomu 2
2.  $\tau_3 \ll \tau_2$  - obsadzenie poziomu 3 zanika z własnym czasem życia



Rysunek 2.4.5.-1. Schemat energetyczny procesu relaksacji skrośnej.



## 2.5. Zagadnienie intensywności przejść optycznych w jonach lantanowców. Przybliżenie Judda-Ofelta.

Teoria opisująca przejścia optyczne w kryształach domieszkowanych jonami ziem rzadkich została zaproponowana w roku 1935 przez Van Vlecka [9]. Na podstawie dostępnych wyników eksperymentalnych Van Vleck zaproponował trzy możliwe mechanizmy pozwalające wyjaśnić naturę przejść optycznych w jonach metali ziem rzadkich osadzonych w matrycy krystalicznej: przejścia kwadrupolowe elektryczne, dipolowe magnetyczne i dipolowe elektryczne.

Van Vleck wykazał, że przejścia dipolowe elektryczne, mimo iż zabronione na mocy reguł parzystości Laporte'a, występują kiedy otoczenie jonu nie wykazuje symetrii inwersyjnej. W roku 1945 Broer, Gorter i Hoogschagen [10] dowiedli, że prawdopodobieństwo przejść typu dipola magnetycznego i dipola elektrycznego jest znacznie większe od prawdopodobieństwa przejść typu kwadrupola elektrycznego.

Prace badawcze prowadzone w latach następnych potwierdziły słuszność prac Van Vlecka i Broera. Badania te udowodniły ponadto, iż w większości przypadków właściwości emisyjne kryształów domieszkowanych jonami ziem rzadkich związane są z przejściami typu dipola elektrycznego (w nielicznych przypadkach istotny wkład mogą mieć przejścia typu dipola magnetycznego).

Prawdopodobieństwo spontanicznego przejścia typu dipola elektrycznego można opisać następującym wzorem:

$$A^{ed}(i, j) = 64\pi^4 v_{ij}^3 \frac{1}{8hc^3 g_i} \sum_{i,j} |\langle i | P | j \rangle|^2 \quad (2.5.-1)$$

gdzie  $\langle i | P | j \rangle$  jest elementem macierzowym operatora momentu dipolowego  $P$ . Tak więc właściwości spektroskopowe badanych kryształów zależą tylko od wartości momentów dipolowych  $P$ .

Suma kwadratów elementów macierzowych  $\langle i | P | j \rangle$  nazywana jest siłą linii i jest opisywana następującym równaniem:

$$S_{i,j} = \sum_{i,j} |\langle i | P | j \rangle|^2 \quad (2.5.-2)$$

Współczynniki Einsteina (wzór 2.2.-3) można więc, zapisać jako:

$$A_{i,j} = \frac{1}{g_i} \frac{64\pi^4 \nu_{i,j}^3}{g_i 3hc^3} S_{i,j} \quad (2.5.-3)$$

oraz

$$B_{j,i} = \frac{1}{g_i} \frac{8\pi^3}{3h^2} S_{i,j} \quad (2.5.-4)$$

Tak więc aby określić intensywność danego przejścia należy określić  $S_{i,j}$ . Jedną z metod wyznaczenia siły linii jest podejście zastosowane przez Judda i Ofelta [11,12].

Niezależnie od siebie obaj badacze zastosowali szereg założeń i uproszczeń, które pozwoliły sprowadzić teoretyczny opis zachowania się jonu w polu krystalicznym do postaci pozwalającej na obliczenie siły linii danego przejścia. Siła linii w przybliżeniu Judda-Ofelta opisywana jest za pomocą empirycznych parametrów  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ , oddających wpływ otoczenia jonu w matrycy krystalicznej, oraz elementów macierzowych  $|U^{(2)}|, |U^{(4)}|, |U^{(6)}|$  niezależnych od matrycy i charakteryzujących właściwości danego jonu. Zapis ma więc postać:

$$S = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle f^n[\alpha SL]J \| U^{(t)} \| f^n[\alpha' S' L']J' \rangle^2 \quad (2.5.-5)$$

gdzie  $\alpha, S, L, J$  są liczbami kwantowymi charakteryzującymi pierwotny stan jonu, a  $\alpha', S', L', J'$ , stan końcowy. Mając tak opisaną siłę linii, prawdopodobieństwo przejścia (współczynnik Einsteina) można zapisać jako:

$$A_{i,k} = \frac{64\pi^4 \nu_{i,k}^3 e^2}{3hc^3 g_i} \chi \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle f^n[\alpha SL]J \| U^{(t)} \| f^n[\alpha' S' L']J' \rangle^2 \quad (2.5.-6)$$

gdzie  $\chi$  jest lokalną korektą pola krystalicznego zwaną również korektą Lorentza.

Dla przejść elektrycznych dipolowych współczynnik  $\chi$  opisuje wzór:

$$\chi = \frac{n(n+2)^2}{9} \quad (2.5.-7)$$

gdzie  $n$  jest współczynnikiem załamania światła matrycy.

Elementy macierzowe  $U^{(t)}$  zostały określone i stabilizowane dla większości ziem rzadkich [13].

Parametry  $\Omega_t$  można wyznaczyć poprzez minimalizowanie odchyłki średniokwadratowej RMS między zmierzonymi siłami oscylatora  $f^{\text{exp}}$ , a teoretycznymi wartościami siły oscylatora  $f^{\text{calc}}$  linii widmowej. Wartość RMS dana jest wzorem:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (f_i^{\text{exp}} - f_i^{\text{calc}})^2}{M - 3}} \quad (2.5.-8)$$

Wartości minimalne RMS wyznacza się poprzez znalezienie miejsc zerowych pochodnych RMS:

$$\frac{\partial RMS}{\partial \Omega_\alpha} = 0 \quad (2.5.-9)$$

Z równania (2.5.-8) widać, że aby go użyć należy wcześniej wyznaczyć teoretyczną i eksperymentalną siłę oscylatora. Eksperymentalną siłę oscylatora dla danego przejścia można wyznaczyć na podstawie widm absorpcyjnych posługując się wzorem:

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc^2 4\pi\epsilon_0}{\pi e^2} \frac{1}{N\lambda^2} \Gamma \quad (2.5.-10)$$

gdzie:

$\lambda$ - jest długością fali (maks. abs.) [m],

$\alpha$ - jest współczynnikiem absorpcji [1/m],

$N$ - jest koncentracją [ $\text{m}^{-3}$ ],

$\Gamma$ - jest scałkowaną wartością absorbancji dla danego przejścia;

$$\Gamma = \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{1}{l \log e} \int \rho(\lambda) d\lambda \quad (2.5.-11)$$

gdzie  $\rho$ - jest absorbancją.

Obliczając stały współczynnik:

$$\frac{mc^2 4\pi\epsilon_0}{\pi e^2} = 1.1267 * 10^{14} \left[ \frac{1}{\text{m}} \right] \quad (2.5.-12)$$

otrzymujemy wzór na eksperymentalną siłę oscylatora postaci:

$$f_{\text{exp}} = 1.1267 * 10^{14} \frac{1}{N\lambda^2} \Gamma \quad (2.5.-13)$$

Równanie na teoretyczną wartość siły oscylatora linii widmowej zapisujemy jako:

$$f_{\text{teor}} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)} \frac{1}{\lambda} \frac{1}{n^2} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{i,j} \quad (2.5.-14)$$



gdzie, zgodnie z teorią Judda-Ofelta:

$$S_{i,j} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |U_t|^2 = \Omega_2 |U_2|^2 + \Omega_4 |U_4|^2 + \Omega_6 |U_6|^2. \quad (2.5.-15)$$

Jeśli wyrażenie przed  $S_{ij}$  oznaczymy jako  $B$ :

$$B = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)} \frac{1}{\lambda} \frac{1}{n^2} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \quad (2.5.-16)$$

to wzór na teoretyczną siłę oscylatora przybierze postać:

$$f_{teor} = \Omega_2 |U_2|^2 B + \Omega_4 |U_4|^2 B + \Omega_6 |U_6|^2 B \quad (2.5.-17)$$

definiując element macierzy dla  $i$ -tego przejścia jako  $U_i^\alpha$  można, zapisać:

$$a_i = B_i |U_i^{(2)}|^2 \quad b_i = B_i |U_i^{(4)}|^2 \quad c_i = B_i |U_i^{(6)}|^2 \quad (2.5.-18)$$

więc ostatecznie wzór przyjmuje postać:

$$f_{teor} = a\Omega_2 + b\Omega_4 + c\Omega_6 \quad (2.5.-19)$$

Przekształcając równanie (2.5.-19) można otrzymać układ trzech niezależnych równań:

$$\begin{cases} \Omega_2 \sum_i a_i a_i + \Omega_4 \sum_i a_i b_i + \Omega_6 \sum_i a_i c_i = \sum_i a_i f_i^{exp} \\ \Omega_2 \sum_i b_i a_i + \Omega_4 \sum_i b_i b_i + \Omega_6 \sum_i b_i c_i = \sum_i b_i f_i^{exp} \\ \Omega_2 \sum_i c_i a_i + \Omega_4 \sum_i c_i b_i + \Omega_6 \sum_i c_i c_i = \sum_i c_i f_i^{exp} \end{cases} \quad (2.5.-20)$$

pozwalających wyznaczyć parametry  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$  oraz średnią odchyłkę kwadratową RMS. Tak wyznaczone parametry  $\Omega$  pozwalają, korzystając z wzoru (2.5-6), obliczyć prawdopodobieństwo wszystkich przejść promienistych, a co za tym idzie również czasy życia poziomów wzbudzonych i współczynniki rozgałęzienia luminescencji.

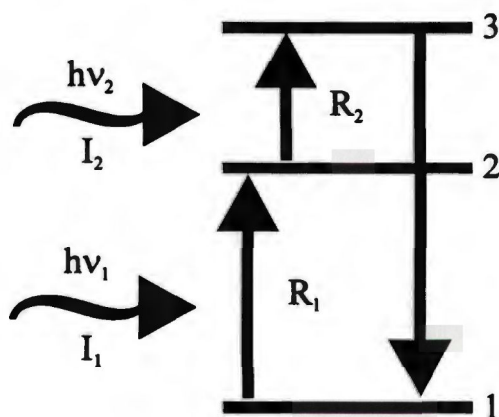
Teoria Judda-Ofelta pozwala obliczyć prawdopodobieństwa przejść promienistych pomiędzy termami elektronowymi nie uwzględniając, pochodzącego od oddziaływania pola krystalicznego, rozszczepienia starkowskiego, zakładając jednakowe obsadzenie termiczne podpoziomów starkowskich.

Inne ograniczenia metody pojawiają się w jonach, w których przerwa energetyczna pomiędzy konfiguracjami  $4f^N$  a  $4f^{N-1}5d$  jest mniejsza od  $50000 \text{ cm}^{-1}$  co ma miejsce, na przykład, w przypadku jonu prazeodymu.

## Procesy konwersji wzbudzenia

### 3.1. Absorpcja ze stanu wzbudzonego.

Konwersja wzbudzenia (*ang. up-conversion*) to proces, w wyniku którego materiał przechodzi do stanu o energii wyższej od energii kwantu wzbudzającego. Efektem tego procesu może być emisja anty-stokesowska. W roku 1959 [14] po raz pierwszy opisano mechanizm konwersji wzbudzenia na drodze absorpcji ze stanu wzbudzonego (ESA –*ang. Excited State Absorption*). Schemat energetyczny mechanizmu ESA prezentuje rysunek 3.1.-1



Rysunek 3.1.-1. Schemat procesu absorpcji ze stanu wzbudzonego.

Pierwszym etapem procesu jest rezonansowa absorpcja fotonu o energii  $h\nu_1$  z prawdopodobieństwem  $R_1$  i przejście jonu ze stanu energetycznego 1 do stanu 2. Znajdujący się w stanie wzbudzonym 2 jon może zaabsorbować kolejny foton o energii  $h\nu_2$  z prawdopodobieństwem  $R_2$ . W pewnych wypadkach, gdy różnice energii pomiędzy poziomami 1 i 2 oraz 2 i 3 są sobie równe, można uzyskać konwersję wzbudzenia na drodze absorpcji ze stanu wzbudzonego przy wzbudzaniu jedną wiązką promieniowania.

Mechanizm ESA można dobrze opisać przy pomocy równań obsadzeń poziomów energetycznych. Dla przedstawionego powyżej schematu opis taki ma postać:



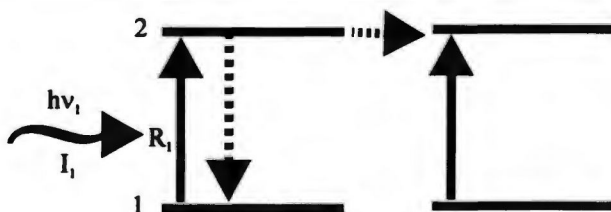
$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -I_1 R_1 n_1 + W_2 n_2 + a W_3 n_3 \\ \frac{dn_2}{dt} &= -I_2 R_2 n_2 + I_1 R_1 n_1 - W_2 n_2 + b W_3 n_3 \\ \frac{dn_3}{dt} &= + I_2 R_2 n_2 - W_3 n_3 \end{aligned} \quad (3.1-1)$$

gdzie  $W_2$  i  $W_3$  są prawdopodobieństwami emisji odpowiednio z poziomu 2 i 3, a  $a$  i  $b$  są współczynnikami rozgałęzienia fluorescencji,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  opisują liczbę jonów w danym stanie energetycznym.

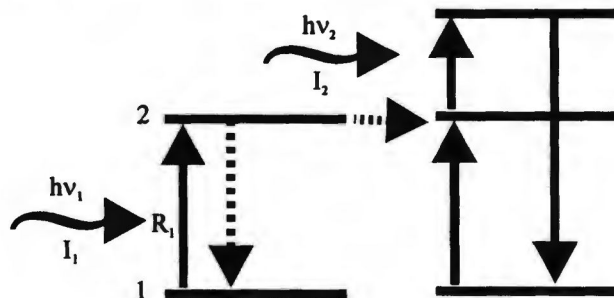
Natężenie luminescencji z poziomu 3 jest proporcjonalne do iloczynu  $I_1 I_2$  lub w przypadku wzbudzania jedną wiązką, do  $I^2$ . Jako, że mechanizm ESA zachodzi w obrębie jednego jonu, jego parametry nie zależą, bądź zależą słabo, od koncentracji jonów. W wielu przypadkach ESA ma nieco bardziej skomplikowany przebieg. Jeśli energia wzbudzania nie jest dokładnie rezonansowa to procesy absorpcji i emisji zachodzą z udziałem fononów.

### 3.2. Konwersja wzbudzenia poprzez transfer energii.

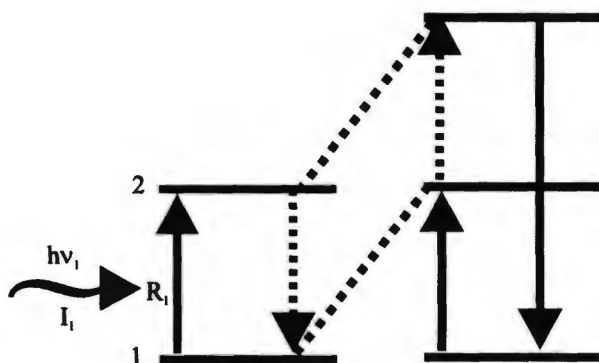
Konwersję wzbudzenia na drodze transferu energii (ETU – *ang. Energy Transfer Up-conversion*) opisano po raz pierwszy w roku 1966 [15] dla układów podwójnie domieszkowanych jonami  $Yb^{3+} + Er^{3+}$  i  $Yb^{3+} + Tm^{3+}$ . Wcześniej opisywano transfer energii pomiędzy jonem wzbudzonym, zwanym donorem, i akceptorem znajdującym się w stanie podstawowym. Mechanizm taki, zwany dyfuzją wzbudzenia, nie powodował konwersji wzbudzenia (rysunek 3.2-1a). Kilka możliwych mechanizmów konwersji wzbudzenia z udziałem transferu energii przedstawiono na rysunku 3.2-1



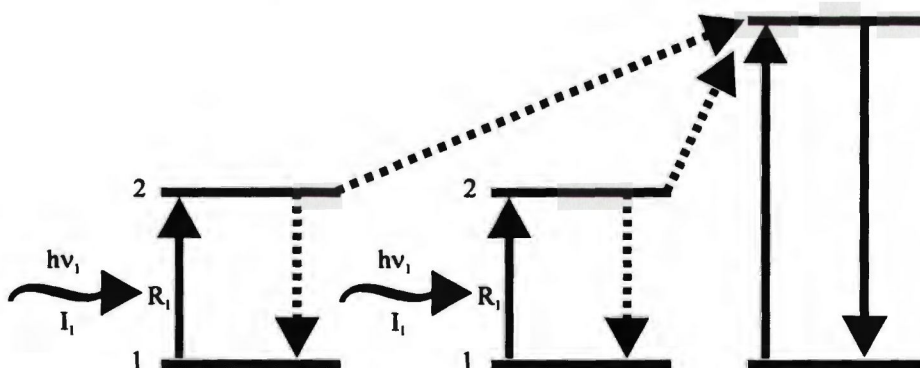
Rysunek 3.2-1a. Schemat procesu transferu energii nie powodujący konwersji wzbudzenia.



Rysunek 3.2-1b. Schemat procesu ESA w następstwie transferu energii.



Rysunek 3.2-1c. Schemat procesu konwersji wzbudzenia w wyniku relaksacji skróśnej.



Rysunek 3.2-1d. Schemat procesu wzbudzenia kooperatywnego.



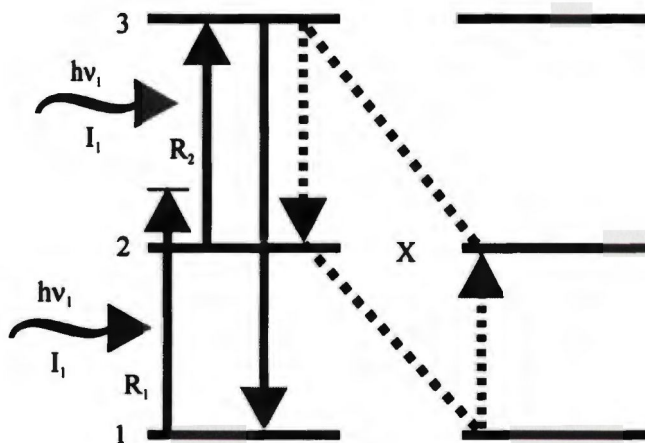


Ponieważ istotą tych procesów są oddziaływania międzyjonowe, ich przebieg będzie ściśle zależny od odległości pomiędzy jonami, a tym samym od koncentracji jonów lantanowców w matrycy. Stąd obecność procesów ET wykryć można badając przebiegi czasowe emisji anty-stokesowskiej dla różnych koncentracji jonów.

### 3.3. Proces lawinowy.

Proces lawinowy (PA – *ang. Photon Avalanche*) po raz pierwszy został opisany w roku 1979 dla kryształu  $\text{LaCl}_3$  domieszkowanego jonami  $\text{Pr}^{3+}$  [3].

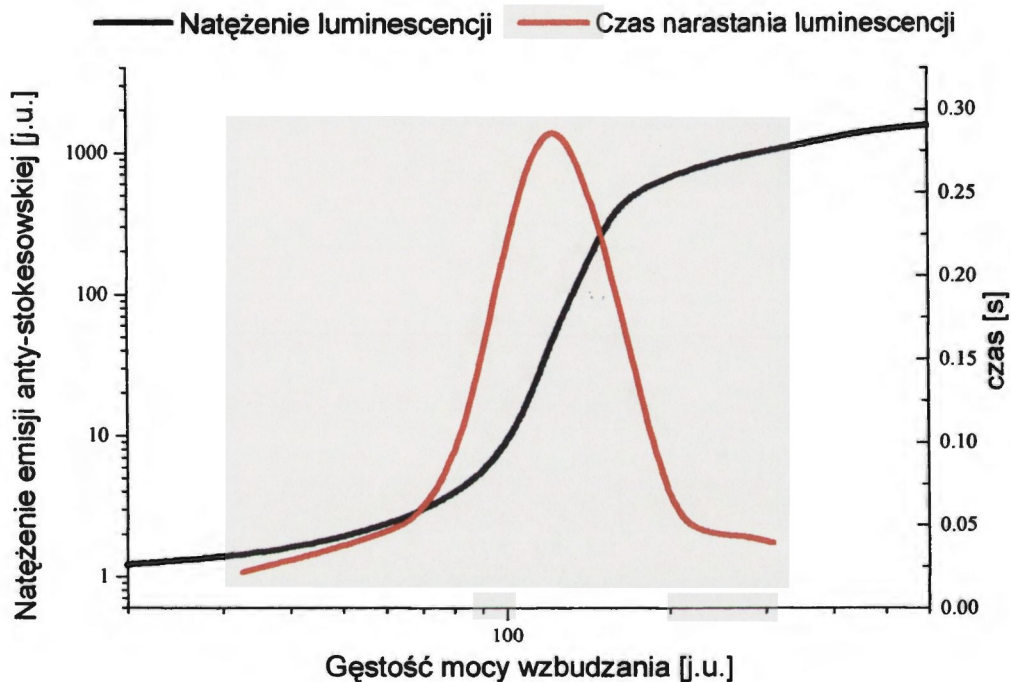
Jest to najbardziej złożony z dotychczas poznanych mechanizmów konwersji wzbudzenia, rysunek 3.3.-1 przedstawia jego uproszczony schemat.



Rysunek 3.3.-1. Schemat energetyczny procesu lawinowego.

Na proces lawinowy składają się dwa mechanizmy: absorpcja ze stanu wzbudzonego i relaksacja skrośna. Pierwszym etapem procesu jest absorpcja ze stanu podstawowego (GSA – *ang. Ground State Absorption*) 1 do stanu wzbudzonego 2. Następnie zachodzi absorpcja ze stanu wzbudzonego 2 do stanu 3. W układach, w których obserwuje się zjawisko lawinowe prawdopodobieństwo absorpcji  $R_2$  musi być większe od prawdopodobieństwa absorpcji ze stanu podstawowego  $R_1$ , dlatego pierwszy etap absorpcji ma często charakter nierezonansowy. Zwykle podaje się wartość stosunku  $R_2/R_1$ , który dla procesu lawinowego musi być większy od jedności. Wpływ zmian stosunku  $R_2/R_1$  na przebieg procesu

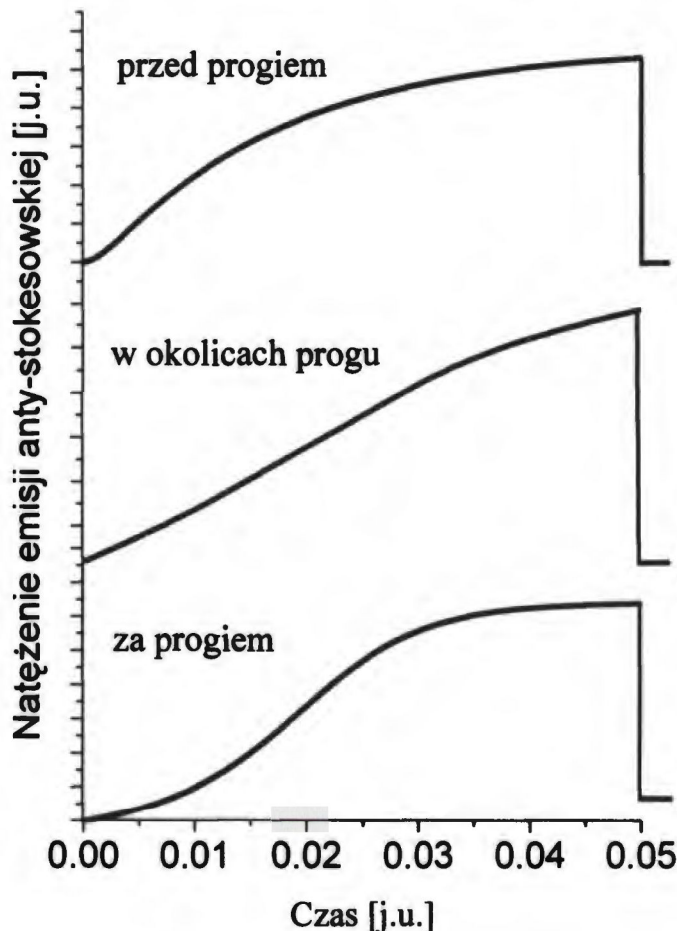
lawninowego został szczegółowo opisany w rozdziale 6. Jon w stanie 3 może, bądź wyemitować foton przechodząc do stanu 1, bądź przekazać część energii na drodze relaksacji skrośnej sąsiadującemu jonowi. W wyniku relaksacji skrośnej pojawiają się więc dwa jony w stanie wzbudzonym 2. Każdy z nich może uczestniczyć w kolejnym akcie absorpcji ze stanu wzbudzonego. Układ taki magazynuje energię powielając ilość jonów w stanie wzbudzonym 2.



Rysunek 3.3.-2. Charakterystyczne dla procesu lawinowego zależności natężenia oraz czasu narastania luminescencji od gęstości mocy wzbudzenia .

Proces lawinowy jest zjawiskiem silnie nieliniowym. Rysunek 3.3.-2 przedstawia przebieg zależności natężenia luminescencji z poziomu 3 od gęstości mocy promieniowania pompującego. Punkt przegięcia krzywej nazywa się progiem procesu. Na rysunku 3.3.-3 pokazane zostały krzywe narastania luminescencji przed, w pobliżu oraz za progiem. Charakter krzywych przed i za progiem wyraźnie się różni. Zbliżając się do progu od strony małych gęstości mocy obserwuje się, prócz powolnej zmiany kształtu krzywej, znaczne wydłużanie się czasu narastania luminescencji z poziomu 3. Zależność czasu narastania

luminescencji od gęstości mocy wzbudzenia przedstawiono na rysunku 3.3.-2. Na progu czas ten osiąga maksimum i skraca się wraz z dalszym wzrostem gęstości mocy wzbudzenia.



Rysunek 3.3.-3. Rysunek ilustruje typowe dla procesu lawinowego zmiany kształtu krzywych dynamiki narastania luminescencji - przed progiem, w okolicy progu i za progiem.

Proces lawinowy daje się dobrze opisać przy pomocy równań obsadzeń poziomów energetycznych. Poniżej przedstawiono układ równań różniczkowych opisujących mechanizm przedstawiony na rysunku 3.3.-1.

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -I_1 R_1 n_1 + W_2 n_2 + a W_3 n_3 - X n_1 n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} &= -I_2 R_2 n_2 + I_1 R_1 n_1 - W_2 n_2 + b W_3 n_3 + 2X n_1 n_2 \\ \frac{dn_3}{dt} &= I_2 R_2 n_2 - W_3 n_3 - X n_1 n_2 \end{aligned} \quad (3.3.-1)$$

gdzie  $X$  jest prawdopodobieństwem relaksacji skrośnej. Zespół rozwiązań statycznych (to jest rozwiązań gdy  $dn/dt = 0$ ) układu równań (2) pozwala obliczyć przebieg krzywej natężenia

luminescencji od gęstości mocy wzbudzania, a numeryczne rozwiązania powyższego układu pozwalają wykreślić krzywe dynamiki narastania luminescencji. Problem matematycznego modelowania zjawiska lawinowego opisany jest szerzej w rozdziale 6 niniejszej pracy.



## Przegląd literatury na temat zjawiska lawinowego.

### 4.1. Wprowadzenie.

W tabeli 4.-1, na końcu rozdziału, zebrano dane na temat publikacji dotyczących zjawiska lawinowego. Zjawisko lawinowe zostało po raz pierwszy zaobserwowane i opisane przez Chiviana w roku 1979 w kryształach  $\text{LaCl}_3$  domieszkowanych prazeodymem, a mających pełnić rolę liczników kwantowych [3]. Zadaniem takiego licznika była konwersja kwantów promieniowania z zakresu podczerwieni (2–10  $\mu\text{m}$ ) na kwanty o energiach odpowiadających światłu widzialnemu, które mogły być zliczane czułymi w tym zakresie fotodetektorami, na przykład fotopowielaczami. Nieco później zaobserwowano zjawisko lawinowe w innych materiałach takich jak  $\text{LaBr}_3:\text{Sm}^{3+}$  [20] i  $\text{CaCl}_2:\text{Nd}^{3+}$  [21] badanych również z myślą o wykorzystaniu ich jako liczniki kwantowe.

W ostatnich latach zainteresowanie procesem lawinowym wzrosło w związku z pracami nad laserami z konwersją wzbudzenia. Szczególnie interesujące są te materiały, w których długość fali promieniowania wzbudzającego leży w zakresie długości fal emitowanych przez lasery półprzewodnikowe. Taka sytuacja pozwala zastosować diody laserowe jako wysokowydajne źródła promieniowania pompującego dla laserów z konwersją wzbudzenia.

Zjawisko lawinowe zaobserwowano w szeregu materiałów domieszkowanych trój-dodatnimi jonami ziem rzadkich takich jak Pr, Nd, Sm, Er, Tm i Ho oraz metalami przejściowymi - niklem i osmem. Ważniejsze pozycje literaturowe omówiono krótko poniżej.

### 4.2. Zjawisko lawinowe w materiałach domieszkowanych jonami $\text{Pr}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ oraz $\text{Pr}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ .

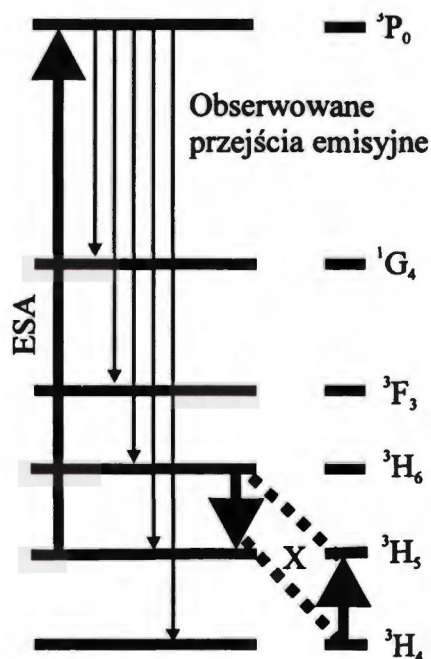
W eksperymencie Chiviana [3] kryształ chlorku lantanu domieszkowany prazeodymem wzbudzany był dwoma wiązkami promieniowania: promieniowaniem podczerwonym o długości fali 4.5  $\mu\text{m}$  oraz promieniowaniem widzialnym o długości fali 529 nm. Absorpcja kwantu promieniowania podczerwonego powoduje wzbudzenie jonu ze stanu



podstawowego  $^3H_4$  do wzbudzonego stanu metastabilnego  $^3H_5$ . Jon w stanie  $^3H_5$  może rezonansowo zaabsorbować promieniowanie widzialne 529 nm przechodząc do stanu  $^3P_1$ . Relaksacja skrośna spowodowana przejściem jonu prazeodymu ze stanu  $^3H_6$  do stanu  $^3H_5$  z jednoczesnym przekazaniem energii do sąsiedniego jonu, gdzie następuje przejście ze stanu podstawowego  $^3H_4$  do stanu  $^3H_5$ , powoduje magazynowanie energii na poziomie  $^3H_5$ . Każdy z jonów znajdujących się w stanie  $^3H_5$  może zaabsorbować kolejny kwant energii i cały proces powtarza się.

Kolejni autorzy uzyskiwali wzbudzenie stanu metastabilnego  $^3H_5$  poprzez nierezonansową absorpcję wielofononową. W roku 1990 Koch [17] uruchomił laser z konwersją wzbudzenia pompowany na drodze procesu lawinowego promieniowaniem o długości fali 664 nm.

Schemat energetyczny zjawiska lawinowego obserwowanego w roku 1999 przez Gatcha [18] przy wzbudzaniu promieniowaniem o długości fali 545 nm przedstawiony został na rysunku 4.2.-1.



Rysunek 4.2.-1. Schemat energetyczny zjawiska lawinowego w materiałach domieszkowanych prazeodymem [17, 18] przy wzbudzaniu falą o długości 545 nm.

Podobnie jak w przypadku  $LaCl_3:Pr^{3+}$ , zjawisko lawinowe w bromku lantanu ( $LaBr_3$ ) domieszkowanym samarem zaobserwowane zostało przy okazji badań związanych z

zastosowaniem tego materiału jako licznika kwantowego [20]. Zjawisko lawinowe zostało zaobserwowane w temperaturze ciekłego helu.

Zjawisko lawinowe w materiałach domieszkowanych neodymem zostało po raz pierwszy zaobserwowane przez Lentha w 1990 roku w kryształach  $\text{LiYF}_4$  [23]. Materiał wzbudzany był falą o długości 603.6 nm, odpowiadającej przejściu pomiędzy termami  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{D}_{3/2}$ . Obserwowano intensywne świecenie na długości fali 413 nm, związane z przejściem emisyjnym  $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ . W materiałach domieszkowanych neodymem obserwuje się [25,26] przesuwanie progu zjawiska lawinowego w kierunku dużych mocy wraz ze wzrostem temperatury. Maksymalna temperatura, dla której obserwowano zjawisko lawinowe w kryształach  $\text{LiKYF}_5:\text{Nd}^{3+}$  wynosiła 80 K [26]. Mimo atrakcyjnego, z punktu widzenia możliwości zastosowania diod półprzewodnikowych, zakresu wzbudzania, konieczność chłodzenia kryształów domieszkowanych neodymem poważnie ogranicza ich zastosowanie jako ośrodków laserowych z konwersją wzbudzenia poprzez zjawisko lawinowe,

W roku 1992 Hebert [27] zaobserwował zjawisko lawinowe i uzyskał akcję laserową w kryształach  $\text{LiYF}_4$  domieszkowanych tulem. Kryształy wzbudzone były światłem czerwonym o długości fali 628.6 nm odpowiadającej przejściu absorpcyjnemu  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ . Obserwowano emisję światła niebieskiego o długości fali 483 nm będącą wynikiem przejścia emisyjnego  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ . Podobnie, jak w przypadku materiałów domieszkowanych neodymem, w materiałach domieszkowanych tulem zachodzi przesuwanie się progu procesu lawinowego w kierunku dużych mocy wraz ze wzrostem temperatury. O ile w części materiałów zjawisko lawinowe obserwowano w temperaturze pokojowej [27-37, 40, 44] to akcję laserową udało się uzyskać tylko w temperaturach niższych od 160 K [27].

W latach dziewięćdziesiątych zbadano szereg materiałów domieszkowanych tulem, których wykaz znaleźć można w tabeli 4.-1 na końcu rozdziału [27-44].

W szkle ZBLAN [46-51] oraz kryształach  $\text{LiYF}_4$  [52] domieszkowanych erbem obserwowano zjawisko lawinowe przy wzbudzaniu światłem żółtym o długości fali około 579 nm oraz światłem czerwonym o długości fali około 690 nm. Odpowiada to przejściom absorpcyjnym  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^2\text{G}_{9/2}$  oraz  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$ . Obserwowano emisję światła zielonego o długości fali około 550 nm związaną z przejściem emisyjnym  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . W materiałach tych, ze względu na bardzo małą wartość przekroju czynnego na absorpcję nierezonansową ze stanu podstawowego, nie obserwuje się emisji promieniowania z poziomu  $^4\text{S}_{3/2}$  dla gęstości mocy poniżej progu. Natomiast na progu pojawia się emisja światła zielonego, którego natężenie gwałtownie rośnie za progiem o 10 rzędów wielkości. Czas narastania



luminescencji na progu jest najdłuższy z dotychczas obserwowanych i wynosi ok. 4 s. W odróżnieniu od wcześniej opisanych jonów, zjawisko lawinowe w materiałach domieszkowanych erbem obserwuje się dopiero powyżej temperatury 130 K. To nietypowe zachowanie tłumaczy się niedopasowaniem energetycznym mającym miejsce w procesie relaksacji skrośnej, które to niedopasowanie kompensowane jest przez absorpcję fononów.

Zjawisko lawinowe w podwójnie domieszkowanym  $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}+\text{Pr}^{3+}$  zostało opisane przez Sandrocca w 1996 roku [62]. Zjawisko lawinowe było obserwowane przy pobudzeniu promieniowaniem o długości fali 830 nm powodującym rezonansowe przejście ze stanu wzbudzonego  $^1\text{G}_4$  jonu prazeodymu do stanu  $^1\text{I}_6$ . Jon w tym stanie mógł, bądź wypromieniować kwant energii, bądź przekazać część energii bezpromieniście jonowi iterbu, przechodząc do stanu metastabilnego  $^1\text{G}_4$ . Następnie, na skutek transferu energii pomiędzy wzbudzonym jonem iterbu, a jonem prazeodymu w stanie podstawowym, jon prazeodymu przechodził w stan metastabilny  $^1\text{G}_4$ , a jon iterbu powracał do stanu podstawowego.

Zjawisko lawinowe w układzie  $\text{Yb}^{3+}+\text{Pr}^{3+}$  obserwowano także w objętościowych próbkach szkła ZBLAN [65,66] oraz w światłowodach ZBLAN [67].

#### 4.3. Zjawisko lawinowe w materiałach domieszkowanych $\text{Ho}^{3+}$ oraz $\text{Yb}^{3+}+\text{Ho}^{3+}$ .

Po raz pierwszy zjawisko lawinowe w materiałach holmowych zostało zaobserwowane w 1999 roku, przez współpracujące ze sobą zespoły badawcze z Politechniki Warszawskiej i Uniwersytetu w Lyonie, w kryształach YAP [57] oraz niezależnie przez Liu [60] w szkłe ZBLAN. W latach 2000 i 2001 zespół z Polski i Francji badał zjawisko lawinowe w kryształach YAG,  $\text{LiYF}_4$  oraz szkłe ZBLAN [56,58]. Opublikowane wyniki tych badań stanowią część prezentowanej pracy.

Oprócz publikacji autora niniejszej rozprawy o zjawisku lawinowym w materiałach holmowych ( $\text{LiYF}_4$ ) donosi praca Kücka [59]. W roku 2000 Kück zaobserwował zjawisko lawinowe w kryształach  $\text{LiYF}_4$  przy wzbudzaniu falą o długości 750 nm ( $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{S}_2$ ).

Zjawisko lawinowe w podwójnie domieszkowanym szkłe  $\text{ZBLAN}:\text{Ho}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  zaobserwował i opisał w roku 1996 Gan [61]. Zjawisko lawinowe obserwowano w tym materiale przy wzbudzaniu falą o długości około 754 nm oraz 840 nm. Wprowadzona domieszka iterbu stworzyła w tym układzie dodatkowe ścieżki relaksacji skrośnej, co wpłynęło na znacznie intensywniejszą, zdaniem autorów, emisję z poziomu  $^5\text{S}_2$ .



#### 4.4. Zjawisko lawinowe w materiałach domieszkowanych jonami $\text{Ni}^{3+}$ oraz $\text{Os}^{4+}$ .

W 1992 roku Oetliker [68] zaobserwował zjawisko lawinowe w kryształach  $\text{CsCdCl}_3$  domieszkowanym jonami niklu  $\text{Ni}^{3+}$ . Badany kryształ wzbudzany był dwoma wiązkami promieniowania. Jedna z nich, pochodząca z lampy emitującej promieniowanie w zakresie podczerwieni, powodowała wzbudzenie jonu niklu ze stanu podstawowego  $^3\text{A}_{2g}$  do stanu metastabilnego  $^3\text{T}_{2g}$ . Jon będący w stanie wzbudzonym mógł następnie zaabsorbować kwant energii pochodzący z drugiej wiązki, której źródłem był laser barwnikowy. Na skutek tej absorpcji, jon przechodził ze stanu  $^3\text{T}_{2g}$  do stanu  $^1\text{A}_{1g}$ , a następnie na drodze relaksacji niepromienistej do stanu  $^1\text{T}_{2g}$ . Jon znajdujący się w stanie  $^1\text{T}_{2g}$  mógł wyemitować foton przechodząc do stanu podstawowego bądź, na drodze relaksacji skrośnej, przekazać część energii sąsiadnemu jonowi przechodząc jednocześnie do metastabilnego stanu  $^3\text{T}_{2g}$ . Jony znajdujące się w stanie metastabilnym mogły pochłoniąć kolejne kwanty promieniowania i cały proces się powtarzał.

Zjawisko lawinowe w kryształach  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  i  $\text{Cs}_2\text{ZrBr}_6$  domieszkowanych jonami osmu  $\text{Os}^{4+}$  zostało zaobserwowane w 2001 roku przez Wermutha [69]. W przypadku jonu  $\text{Os}^{4+}$  w zjawisku uczestniczą trzy poziomy energetyczne: poziom podstawowy  $^3\text{T}_{1g}$ , metastabilny poziom  $^1\text{T}_{2g}$  oraz poziom  $^1\text{A}_{2g}$  z którego zachodzi emisja anty-stokesowska. Obserwowane zjawisko ma przebieg analogiczny jak w przypadku niklu.

#### 4.5. Lasery z konwersją wzbudzenia.

W tabeli 4.-2 zebrano dane na temat laserów z konwersją wzbudzenia. W kolumnie „mechanizm” skrótem PA oznaczono lasery z konwersją wzbudzenia poprzez zjawisko lawinowe.

Po raz pierwszy laser z konwersją wzbudzenia został opisany w 1971 roku [2]. Generację uzyskano w kryształach  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  podwójnie domieszkowanych holmem i iterbem oraz erbem i iterbem. Laser pracował w temperaturze ciekłego azotu. Jako źródła promieniowania pompującego użyto lampy błyskowej, akcję laserową obserwowano dla zielonej emisji holmu i czerwonej emisji erbu.

Kolejne doniesienie o laserze z konwersją wzbudzenia pojawiło się dopiero w 1986 roku [78]. Ośrodkiem czynnym omawianego lasera był kryształ YAP domieszkowany erbem. Laser pompowany był promieniowaniem lasera barwnikowego pracującego w zakresie bliskiej podczerwieni. Układ pracował w temperaturze ciekłego azotu. Rok później ten sam

zespół doniósł o uzyskaniu generacji w kryształach  $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$  [83]. Jako pompy użyto po raz pierwszy pracujących w zakresie podczerwieni diod laserowych.

Laser  $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$  [5] wyróżnia się wysoką, sięgającą 25% sprawnością konwersji wzbudzenia. Niestety, w wypadku tego lasera długość generowanego promieniowania jest nieznacznie tylko krótsza od długości fali promieniowania wzbudzającego. Znacznie większą różnicę w długości fali pomiędzy promieniowaniem wzbudzającym, a emitowanym oferuje laser  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  [4] w którym wzbudzanie odbywa się światłem czerwonym, a generowane jest światło niebieskie. Niestety sprawność procesu konwersji wzbudzenia w tym wypadku wynosi jedynie 8%.

Na szczególną uwagę zasługują lasery włóknowe. Efekt światłowodowy stwarza korzystne warunki dla zaistnienia procesów nieliniowych, w tym zjawiska lawinowego. W tabeli 4.-2 lasery włóknowe  $\text{ZBLAN}:\text{Pr}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ , z konwersją wzbudzenia na drodze zjawiska lawinowego, wyróżniają się wysokimi, dochodzącymi do 20%, sprawnościami konwersji oraz stosunkowo dużymi mocami generowanego promieniowania [67,77]. Ponadto, co jest ważne ze względu na potencjalne aplikacje, większość laserów włóknowych pracuje w temperaturze pokojowej.

#### 4.6. Podsumowanie.

Od 1979 roku zaobserwowano i opisano zjawisko lawinowe w szeregu materiałów domieszkowanych jonami ziem rzadkich  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , a także metalami przejściowymi  $\text{Ni}^{3+}$  i  $\text{Os}^{4+}$ . W latach dziewięćdziesiątych nastąpił znaczny wzrost zainteresowania procesami konwersji wzbudzenia w tym zjawiskiem lawinowym. Był on spowodowany, między innymi, gwałtownym rozwojem telekomunikacji wykorzystującej przyrządy optoelektroniczne, opracowaniem sprawnych laserów półprzewodnikowych oraz rosnącym zainteresowaniem laserami generującymi promieniowanie niebieskie i ultrafioletowe.

Ze względu na potencjalne aplikacje, szczególnie interesujące wydają się prace opisujące uzyskanie akcji laserowej we włóknach  $\text{ZBLAN}$  domieszkowanych ziemiemi rzadkimi, w których konwersja wzbudzenia zachodzi na drodze zjawiska lawinowego. Układy te wyróżniają stosunkowo duże sprawności oraz wysokie generowane moce

W 1996 roku autor rozprawy rozpoczął badania zjawiska lawinowego w materiałach holmowych, które do tego momentu nie były nigdy analizowane pod tym kątem.



Tabela 4.-1

Przegląd materiałów domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich,  
w których obserwowano zjawisko lawinowe.

Material	Długość fali wzbudzania [nm]	Długość fali emisji [nm]	Temperatura [K]	Źródło
<b>Prazeodym</b>				
LaCl <sub>3</sub> i LaBr <sub>3</sub>	4500 nm i 529 nm	~640	20-300	[3]
LaCl <sub>3</sub>	529	~640	80	[16]
LaCl <sub>3</sub>	677	644	80-300	[17]
LaCl <sub>3</sub>	546.1	644	80-300	[18, 19]
<b>Samar</b>				
LaBr <sub>3</sub>	593	644	4.2	[20]
<b>Neodym</b>				
CeCl <sub>3</sub>		413	4.2 - 20	[21]
LaCl <sub>3</sub>	584	413	4.2	[22]
LiYF <sub>4</sub>	603	413	4.2 - 60	[23, 24, 25]
LiKYF <sub>5</sub>	603	413	4.2 - 80	[26]
<b>Tul</b>				
LiYF <sub>4</sub>	628	483	4.2 - 300	[27,28]
LiYF <sub>4</sub>	648	486	300	[29]
YAlO <sub>3</sub>	649	475	4.2 - 300	[30],
YAlO <sub>3</sub>	638	486	300	[20]
YAG	616	486	300	[31, 32, 33,34]
Cs <sub>2</sub> GdCl <sub>6</sub>	652	480	300	[35]
BIGaZYTZr szkło	649	481	4.2 - 300	[36]
ZBLAN włókno	633 i 649	450 i 480	300	[37]
LaF <sub>3</sub>	635	480	4 - 77	[38]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	653	489	12	[39]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	629	450 i 480	300	[40]
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	651 i 653	480	77	[41]



CdF <sub>2</sub>	647	449 i 454	77	[42]
LiYF <sub>4</sub>	1040	800, 450, 350	13 - 70	[43]
Szkło fluoro- indowe	630-660	475	300	[44]
<b>Erb</b>				
KYF <sub>4</sub>	627 i 651	550	77	[45]
ZBLAN	579	550	300	[46, 47, 48, 49, 50, 51]
LiYF <sub>4</sub>	579	550, 410	130-300	[52]
YAlO <sub>3</sub>	791, 796	550	300	[53,54]
szkło fluoro- indowe	633.5	530, 550	300	[55]
<b>Holm</b>				
YAG	594	545	300	[56]
YAlO <sub>3</sub>	586	545	300	[56, 57, 58]
LiYF <sub>4</sub>	580	545	300	[56]
LiYF <sub>4</sub>	750	545	300	[59]
ZBLAN	581-585	545	300	[60, 56]
<b>Holm + Iterb</b>				
ZBLAN	585	543-552	300	[61]
<b>Prazeodym +Iterb</b>				
LiYF <sub>4</sub>	830	720, 639, 605	300	[62]
	830	520,	300	
LiYF <sub>4</sub>	860	635	300	[63,64,65]
YAlO <sub>3</sub>	860	635	300	[63,64,65]
ZBLAN	780-880	635, 615	300	[65, 66]
ZBLAN włókno	780-880	520, 491	300	[67]

Tabela 4.-2. Przegląd laserów pompowanych na drodze konwersji wzbudzenia.

Materiał	Długość fali emisji laserowej [nm]	Długość fali promieniowania pompującego [nm]	Mechanizm konwersji wzbudzenia	Temperatura pracy lasera [K]	Moc wyjściowa [mW]	Wyd. konw. wzb. [%]	Źródło
BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub> :Yb <sup>3+</sup> ,Ho <sup>3+</sup>	551.5	IR	ETU	77			[2]
BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub> :Er <sup>3+</sup>	670	IR	ETU	77			[2]
BaYbF <sub>8</sub> :Er <sup>3+</sup>	670	1540+1054	ETU	300			[70]
BaYbF <sub>8</sub> :Tm <sup>3+</sup>	649	1054	ETU	300			[71]
BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub> :Tm <sup>3+</sup> +Yb <sup>3+</sup>	799,649 510,455	960	ETU	300			[72]
LiYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> +Pr <sup>3+</sup>	720 639.5	830 830	PA PA	300 300			[63]
Włókno ZBLAN:Yb <sup>3+</sup> +Tm <sup>3+</sup>	650	1120	ESA	300			[73]
Włókno ZBLAN:Yb <sup>3+</sup> +Pr <sup>3+</sup>	635	849	ETU	300	20		[74]
Włókno ZBLAN:Yb <sup>3+</sup> +Pr <sup>3+</sup>	635, 521	1016 (dioda) 833 (dioda)	ETU ETU	300 300	6.2 0.7		[75] [75]
Włókno ZBLAN:Yb <sup>3+</sup> +Pr <sup>3+</sup>	635, 602	860 (dioda) 860 (dioda)	ETU ETU	300 300	4 0.2		[76] [76]
Włókno ZBLAN:Yb <sup>3+</sup> +Pr <sup>3+</sup>	635-637 605-622 517-540 491-493	780-880 780-880 780-880 780-880	PA PA PA PA	300 300 300 300	300 44 20 4		[67] [67] [67] [67]
Włókno ZBLAN:Yb <sup>3+</sup> ,Pr <sup>3+</sup>	635	850	PA	300	1000		[77]
YAP:Er <sup>3+</sup>	550	792-840	ESA	<77	0.8	0.2	[78]
YAP:Er <sup>3+</sup>	550	785-840	ESA	34	8	1.8	[79]
YAP:Er <sup>3+</sup>	550	807	ETU	7-63	166	13	[79]
YAP:Er <sup>3+</sup>	550	791.3	ESA	7-34	33	3.3	[80]
YAG:Er <sup>3+</sup>	561	647 + 810	ESA	300			[81]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	1230,850	1530	ETU	110			[82]



LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	551	791	ET+ESA	<90	0.1	0.03	[83]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	551	802	ET+ESA	<77	2.3		[84]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	470	653	ETU	<35	6	4.8	[85]
	470	969	ETU	<35	2	0.3	[85]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	551	1500	ETU	80	10	2.9	[86]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	561	1500	ETU	80	12	3.4	[86]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	468	1500	ETU	80	0.7	0.2	[86]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	561,551, 544	797	ETU	49	467	11	[87]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	551,544	1550	ETU	9-95	34	8.5	[88]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	551,544	1500	ETU	<95	2		[89]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	551	647+810	ESA	300			[80]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	551	797	ETU	48	100	5.5	[90]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	702	1500	ETU	10	0.36	0.06	[91]
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	551	810	ESA	300	40	1.4	[92]
CaF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup>	855	1510	ETU	77	64	18	[93]
KYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	562	647+810	ESA	300		0.5	[81]
BaY <sub>2</sub> F <sub>8</sub> :Er <sup>3+</sup>	552,470	790,970	ESA	10			[94]
Włókno ZBLAN:Er <sup>3+</sup>	546	801	ESA	300	23		[95]
Włókno ZBLAN:Er <sup>3+</sup>	548	800	ESA	300	15	2.5	[96]
Włókno ZBLAN:Er <sup>3+</sup>	544	801	ESA	300	3	3	[97]
Włókno ZBLAN:Er <sup>3+</sup>	544	971	ESA	300	12	7	[98]
LaF <sub>3</sub> :Nd <sup>3+</sup>	380	578	ESA	<50	4	0.7	[99]
LiYF <sub>4</sub> :Nd <sup>3+</sup>	413	604	PA	<40	0.01	0.01	[23]
Włókno ZBLAN:Nd <sup>3+</sup>	412	590	ESA	300	0.5		[100]
	381	590	ESA	300	0.08	0.03	[100]
LaCl <sub>3</sub> :Pr <sup>3+</sup>	644	677	PA	80-210	240	25	[5]
Włókno ZBLAN:Pr <sup>3+</sup>	635	1010+835	ESA	300	180	10	[101]
	605	1010+835	ESA	300	30	3.3	[101]
	520	1010+835	ESA	300	1		[101]



	491	1010+835	ESA	300	1		[100]
Włókno	635	1020+840	ESA	300	54	14	[102]
ZBLAN:Pr <sup>3+</sup>	520	1020+840	ESA	300	20	5	[102]
	491	1020+840	ESA	300	7	1.5	[102]
LiYF <sub>4</sub> :Tm <sup>3+</sup>	453,450	781+649	ESA	77-300		1.3	[73]
LiYF <sub>4</sub> :Tm <sup>3+</sup>	483	629,647	PA	<160	30	8	[4]
	450	784+648	ESA	<70	9	2	[4]
YAG:Tm <sup>3+</sup>	486	785+638	ESA	<30	0.07	0.01	[32]
Włókno	450	676+647	ESA	77			[103]
ZBLAN:Tm <sup>3+</sup>	480	676+647	ESA	77	0.4	0.08	[103]
Włókno	480	1120	ESA	300	57		[104]
ZBLAN:Tm <sup>3+</sup>							
Włókno	455	645+1064	ESA	300	3	0.4	[105]
ZBLAN:Tm <sup>3+</sup>							
Włókno	803-816	1064	ESA	300	1.2		[106]
ZBLAN:Tm <sup>3+</sup>							
Włókno	540-553	647	ESA	300	10	3.5	[107]
ZBLAN:Ho <sup>3+</sup>							
Włókno	540-553	643	ESA	300	38		[108]
ZBLAN:Ho <sup>3+</sup>							

## 5

# Badania spektroskopowe materiałów domieszkowanych holmem.

### 5.1. Wprowadzenie.

W rozdziale tym zaprezentowano wyniki badań eksperymentalnych oraz ich interpretację. Podstawowym celem prowadzonych prac było zbadanie zjawiska lawinowego w wybranych materiałach domieszkowanych holmem. Dla pełnego zrozumienia i opisanie obserwowanych zjawisk niezbędne było wyznaczenie podstawowych, nieznanych dotąd, właściwości spektroskopowych interesujących nas materiałów, takich jak czasy życia poziomów energetycznych i współczynniki relaksacji skrośnej. Wyniki tych prac przedstawione zostały na początku rozdziału. Następnie, w punkcie 5.4. zaprezentowano zasadniczą część badań dotyczącą pomiarów zjawiska lawinowego wraz z podstawową interpretacją obserwowanych zjawisk. Prowadząc poszukiwania zjawiska lawinowego autor niniejszej rozprawy zaobserwował, w kilku zakresach długości fal wzbudzenia, proces konwersji wzbudzenia nie mający charakteru zjawiska lawinowego. Wyniki tych badań, wraz z proponowanymi mechanizmami odpowiedzialnymi za konwersję wzbudzenia, przedstawione zostały w punkcie 5.5. W punkcie 5.6. opisano wyniki pomiarów dynamiki luminescencji we włóknie ZBLAN aktywowanym holmem.

### 5.2. Próbkki i aparatura pomiarowa.

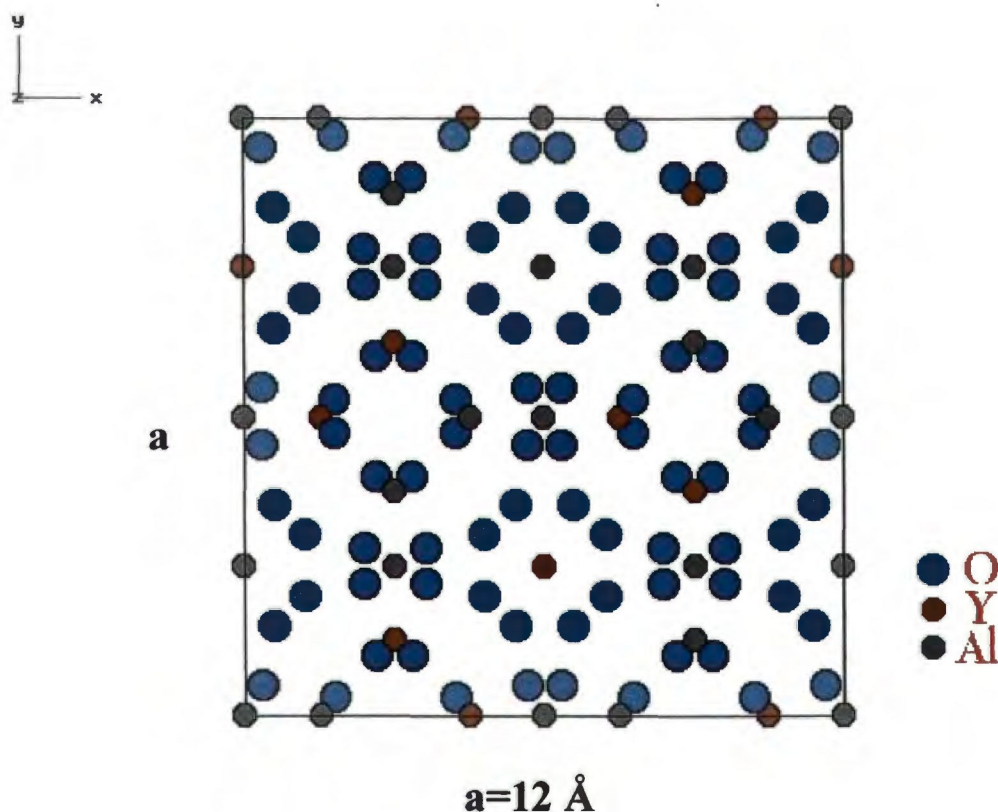
Badane próbki można podzielić na dwie grupy. Pierwsza to materiały tlenkowe, grupę tę reprezentują kryształy granatu itrowo-glinowego  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) i kryształy perowskitu itrowo-glinowego  $YAlO_3$  (YAP). Druga grupa to materiały fluorkowe znalazły się w niej: fluorek itrowo-litowy  $LiYF_4$  (YLF) oraz szkło ZBLAN.

Kryształy YAP i YAG zostały otrzymane metodą Czochralskiego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Kryształy były domieszkowane jonami holmu o stężeniach 0.1, 0.3, 1, 2 oraz 5 % atomowych. Po procesie wyciągania kryształy były poddane wygrzewaniu w redukującej atmosferze wodoru. Próbkki szkła

fluorocykonowego (ZBLAN) pochodzą z Białorusi. Kryształy YLF:Ho<sup>3+</sup> pochodzą z laboratoriów IBM w Almaden USA.

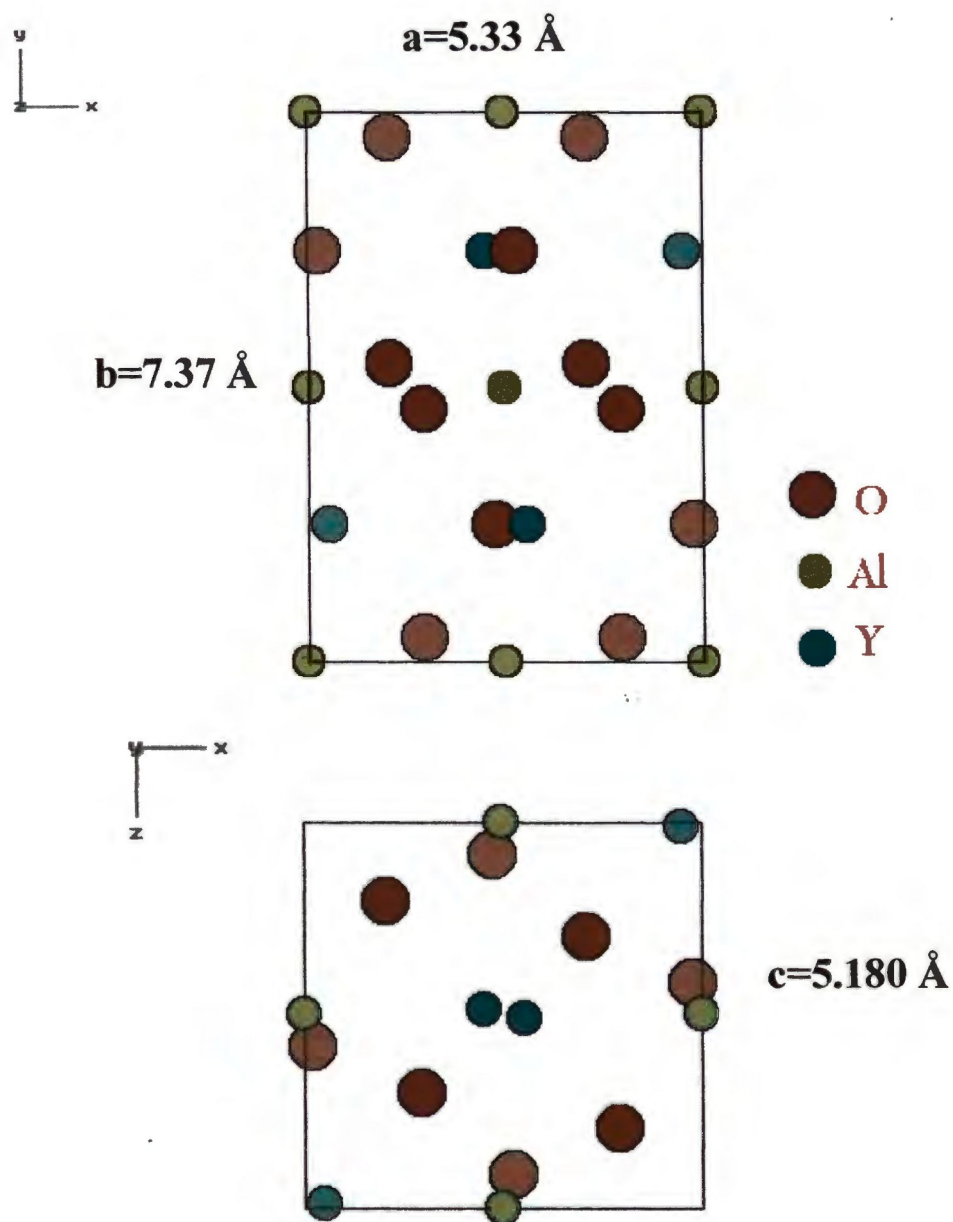
Wzór sumaryczny granatu itrowo-glinowego można zapisać jako: {Y<sub>3</sub>}[Al<sub>2</sub>](Al<sub>3</sub>)O<sub>12</sub>, gdzie tym różne nawiasy oznaczają różne pozycje atomów w strukturze kryształu. Strukturę granatu tworzy trójwymiarowa sieć anionów tlenkowych O<sup>2-</sup>, pomiędzy którymi znajdują się trzy rodzaje luk: dodekaedry (dwunastościany), oktaedry (ośmiościany) i tetraedry (czworościany). W komórce elementarnej kryształu YAG 24 kationy itru zajmują pozycje dodekaedryczne, 16 kationów glinu zajmują pozycje oktaedryczne, 24 kationy glinu zajmują pozycje tetraedryczne. Na rysunku 5.2.-1. przedstawiono komórkę elementarną YAG.

Zarówno w kryształach fluorku litowo-itrowego jak i w kryształach YAP jony ziem rzadkich wprowadzone jako domieszka zajmują miejsca itru. Na rysunkach 5.2.-2 i 5.2.-3 przedstawiono komórki elementarne kryształu YAP i kryształu LiYF<sub>4</sub>.

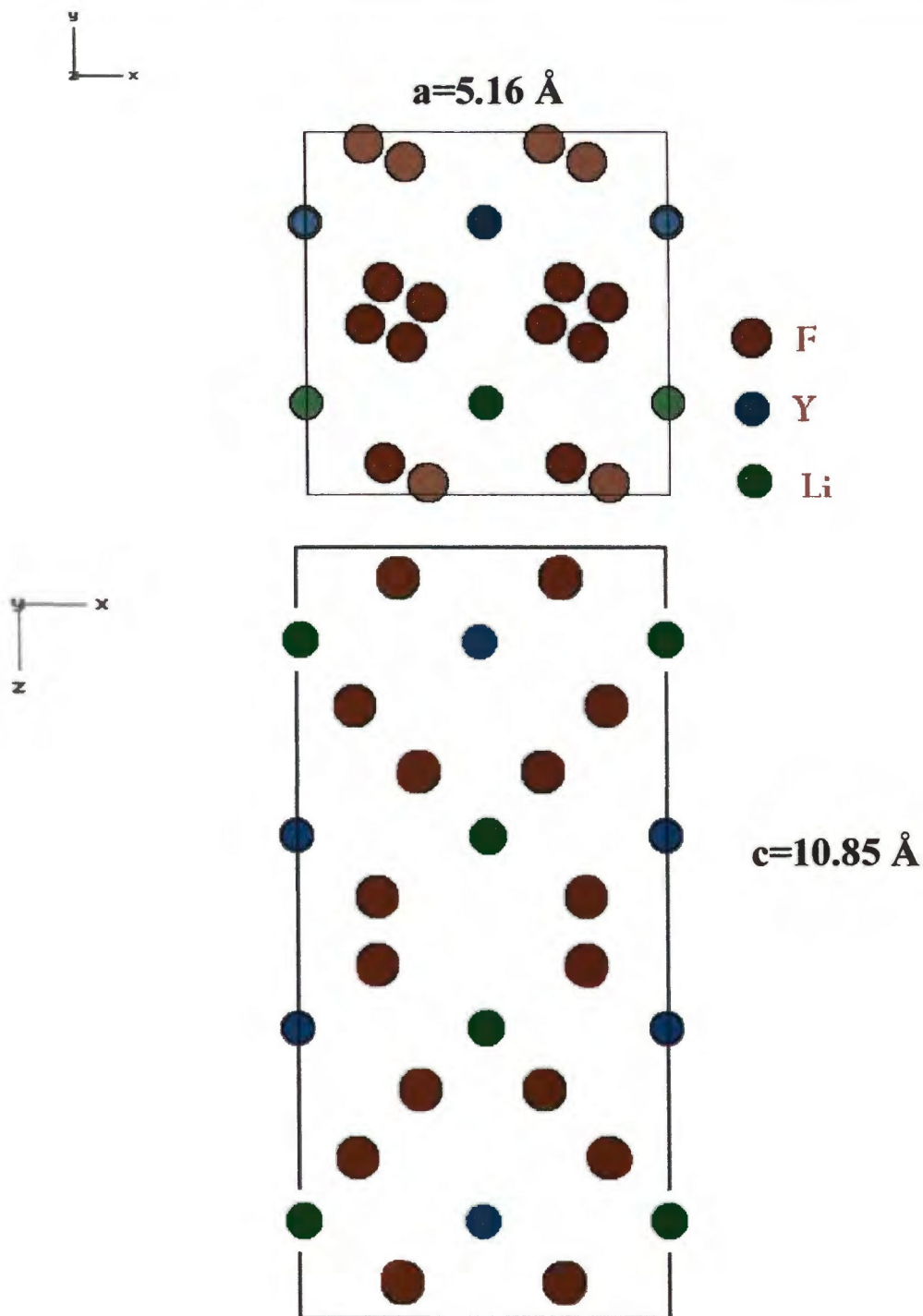


Rysunek 5.2.-1. Komórka elementarna kryształu YAG.





Rysunek 5.2.-2. Komórka elementarna kryształu YAP

Rysunek 5.2.-3. Komórka elementarna kryształu  $\text{LiYF}_4$ .

Szkła ZBLAN ze względu na małą tłumienność są atrakcyjnym materiałem na światłowody telekomunikacyjne. Ponadto, ze względu na małą energię fononów rzędu  $460 \text{ cm}^{-1}$  są chętnie stosowane jako matryce dla jonów optycznie aktywnych. Szkła ZBLAN mogą mieć różne składy, najczęściej stosowany skład to :  $53\text{ZrF}_4 - 20\text{BaF}_2 - 4\text{LaF}_3 - 3\text{AlF}_3 - 20\text{NaF}$ . Jak widać, większość składu stanowią fluorki cyrkonu i baru. Domieszka fluorków

lantanu, glinu i sodu nadaje szkłu stabilność termiczną. W ZBLAN fluorek cyrkonu tworzy mikrostrukturę bipiramidy  $ZrF_6^{2-}$  połączonej z jonem baru  $Ba^{2+}$ . Domieszki jonów ziem rzadkich zajmują miejsce cyrkonu w środku bipiramidy.

Najważniejsze dane o strukturze kryształów YAG, YAP,  $LiYF_4$  oraz szkła ZBLAN zostały zebrane w tabeli 5.2.-1.

Tabela 5.2.-1. Dane o strukturze badanych materiałów.

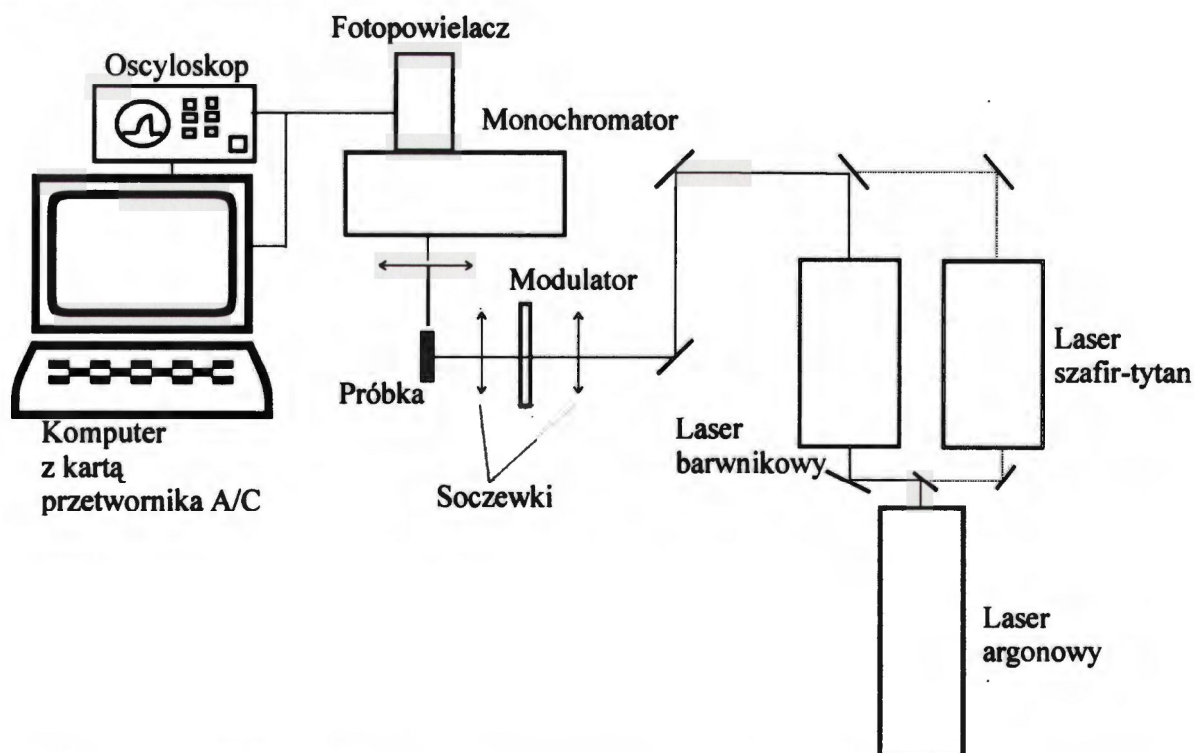
	YAG	YAP	$LiYF_4$	ZBLAN
Struktura	Granat	Perowskit	Szelit	Szkło
Układ	Regularny	Rombowy	Tetragonalny	-
Klasa optyczna	Izotropowy	Dwuosiowy	Jednoosiowy	Izotropowy
Grupa przestrzenna	$O_h^{10}$	$D_{2h}^{16}$	$C_{4h}^6$	-
Maksymalna energia fononów	$865\text{ cm}^{-1}$	$600\text{ cm}^{-1}$	$460\text{ cm}^{-1}$	$460\text{ cm}^{-1}$
Liczba koordynacyjna jonu aktywnego	8	12	8	6
Wymiary komórki elementarnej	$a=12\text{ \AA}$	$a=5.33\text{ \AA}$ $b=7.375\text{ \AA}$ $c=5.180\text{ \AA}$	$a=5.16\text{ \AA}$ $c=10.85\text{ \AA}$	-
Najmniejsza odległość Y-Y [ $\text{\AA}$ ]	3.677	3.642	3.725	-

W trakcie eksperymentów związanych z pomiarami czasów życia poziomów energetycznych jako źródła promieniowania wzbudzającego, w zakresie światła widzialnego, użyto przestrajanego lasera barwnikowego. W zależności od wymaganego zakresu pracy dobierano odpowiednio skład i koncentrację barwników. Laser barwnikowy pompowany był drugą lub trzecią harmoniczną lasera Nd:YAG Continuum Surelite II. Laser pompujący pracował impulsowo, czas trwania impulsu wynosił 10 ns, energia w impulsie, dla długości fali 532 nm, wynosiła 180 mJ. W badaniach wykorzystano monochromatory GDM 1000 oraz Digikrom - 480. Jako detektory użyte zostały chłodzone fotopowielacze EMI 9789 oraz RCA C 31034-02 z fotokatodą wykonaną z GaAs. Widma rejestrowano przy pomocy licznika fotonów SR 4000 współpracującego z komputerem PC. Krzywe zaniku luminescencji



rejestrowano za pomocą analizatora wielokanałowego Stanford SR 430. Próbkę chłodzono w układzie kriostatu firmy Air Products, w którym efekt chłodzenia uzyskuje się dzięki adyabatycznemu rozprężaniu pompowanego w układzie zamkniętym helu. Kriostat umożliwia wykonywanie pomiarów w zakresie temperatur od 15 do 300 K.

Przy rejestracji dynamiki luminescencji jako źródła wzbudzenia służyły lasery o pracy ciągłej, w zakresie podczerwieni laser szafir-tytan Coherent 890 Ring Laser oraz w zakresie światła widzialnego laser barwnikowy Spectra Physics 380 Dye Laser. Oba lasery pompowane były laserem argonowym Coherent Innova 300. Promieniowanie wzbudzające było modulowane za pomocą modulatora mechanicznego z częstotliwością około 10 Hz. Długość fali emitowanego przez lasery światła odczytywana była z krzywej charakterystyki elementu dyspersyjnego, którego ustawianie odbywało się za pomocą śruby mikrometrycznej sprzężonej z silnikiem krokowym. Silnik krokowy sterowany był poprzez odpowiedni interfejs komputera PC. Do analizy sygnału użyto monochromatora Jobin Yvon HRS2 No 822. Detektorem był fotopowielacz EMI 6256S. Sygnał z detektora, za pośrednictwem karty z przetwornikiem A/C, rejestrowano na komputerze. Przebiegi dynamiki narastania luminescencji rejestrowano za pomocą oscyloskopu cyfrowego Lecroy. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 5.2.-4. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej.

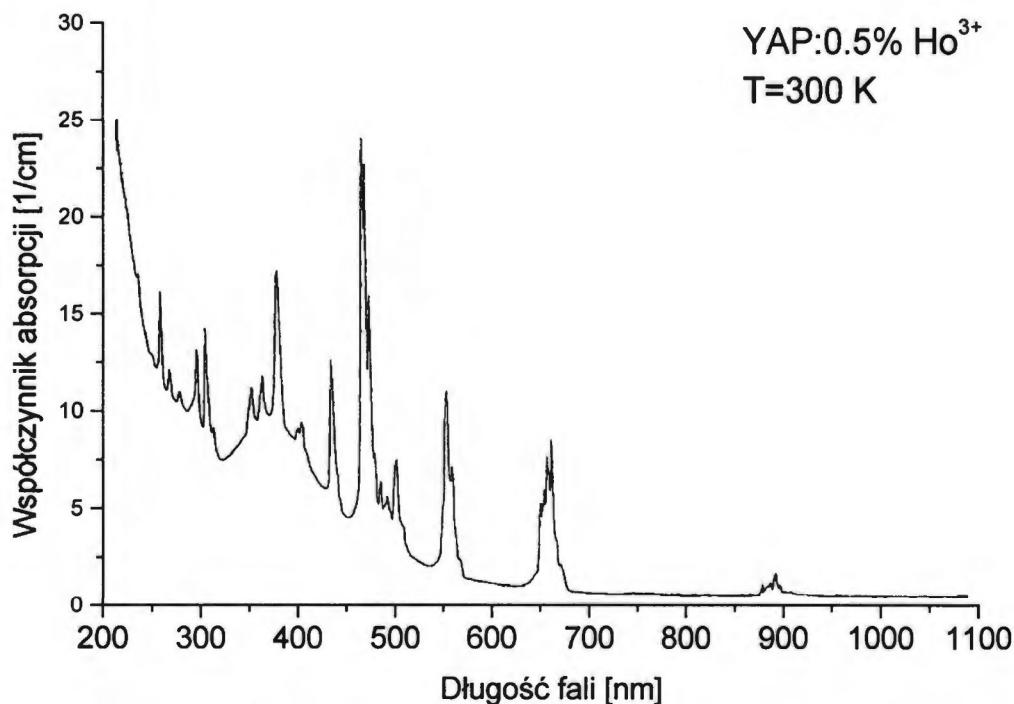


Rysunek 5.2.-4. Schemat układu pomiarowego do rejestracji widm i dynamiki luminescencji.

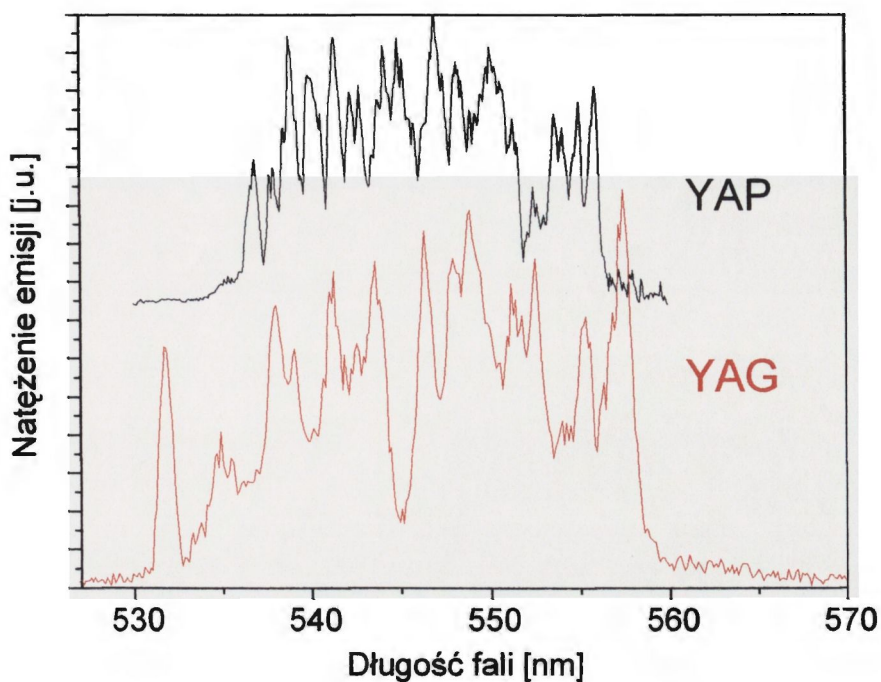
### 5.3. Badanie podstawowych właściwości spektroskopowych.

Na rysunku 5.3.-1 przedstawiono widmo absorpcyjne kryształu  $\text{YAP:Ho}^{3+}$ . W całym zakresie widma, od podczerwieni do nadfioletu, widać szereg linii związanych z przejściami absorpcyjnymi pomiędzy stanem podstawowym  $^5\text{I}_8$  a wyższymi termami widmowymi jonu holmu. Ze względu na opisane dalej badania konwersji wzbudzenia, szczególnie interesujące są właściwości spektroskopowe termu  $^5\text{S}_2$ . Na rysunku 5.3.-2 pokazano widmo emisji z poziomu  $^5\text{S}_2$  kryształów YAP i YAG zarejestrowane w temperaturze pokojowej. W celu zarejestrowania krzywych zaników luminescencji z poziomu  $^5\text{S}_2$  długość fali lasera wzbudzającego dostrojono do długości fali 446 nm, przy której obserwuje się silną absorpcję do zespołu poziomów  $^5\text{G}_6$  i  $^5\text{F}_1$ , a monochromator ustawiono na długość fali zielonej emisji z poziomu  $^5\text{S}_2$ . Rysunek 5.3.-3 przedstawia krzywe zaniku luminescencji dla serii kryształów YAG o różnej koncentracji jonów aktywnych. Analogiczna seria krzywych dla kryształów YAP przedstawiona została na rysunku 5.3.-4.

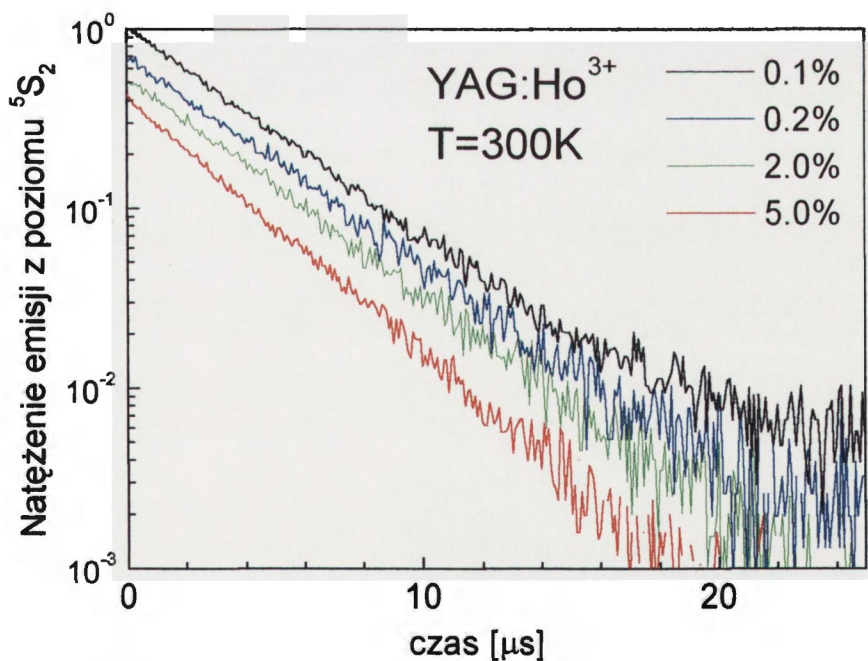
Na rysunkach 5.3.-5. i 5.3.-6 przedstawiono krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5\text{I}_7$  w kryształach YAG i YAP, które posłużyły do wyznaczenia czasów życia tego poziomu.



Rysunek 5.3.-1. Widmo absorpcyjne kryształu  $\text{YAP:Ho}^{3+}$ , T=300 K.

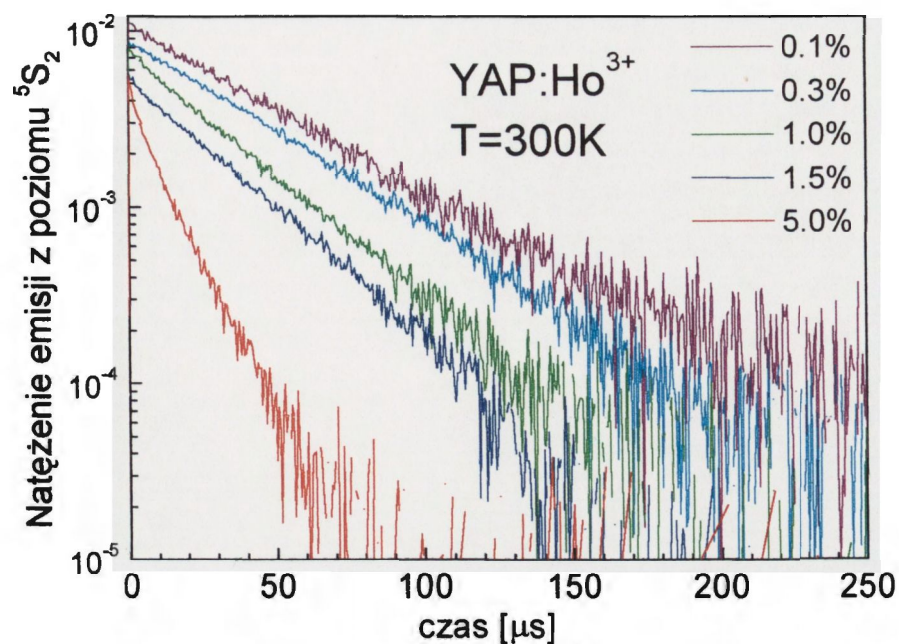


Rysunek 5.3.-2. Widmo emisyjne YAP:Ho<sup>3+</sup> i YAG:Ho<sup>3+</sup>, emisja z poziomu <sup>5</sup>S<sub>2</sub>, T=300 K.

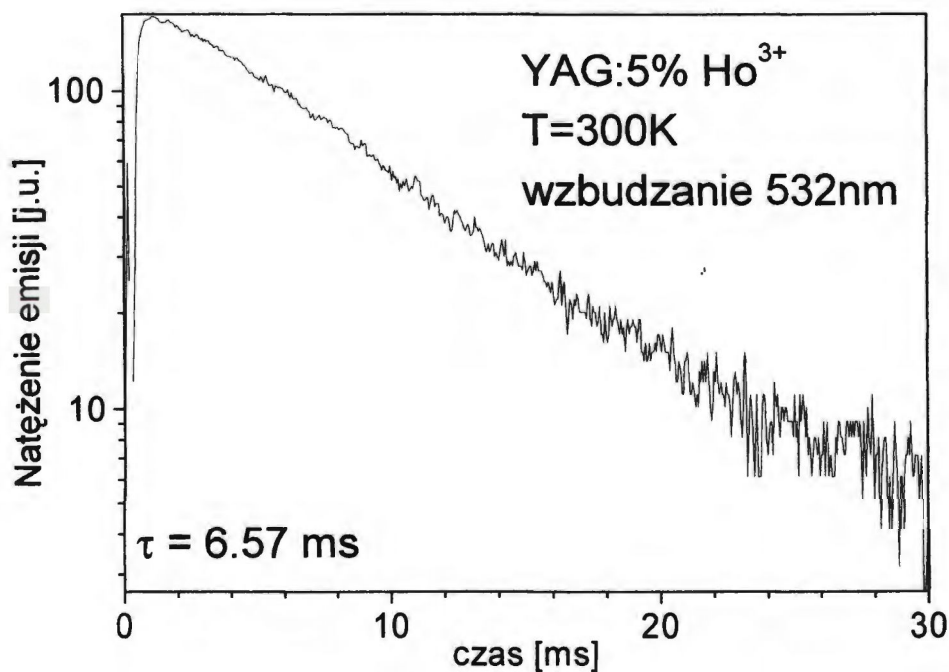


Rysunek 5.3.-3. Krzywe zaniku luminescencji z poziomu <sup>5</sup>S<sub>2</sub> w kryształach YAG:Ho<sup>3+</sup>.

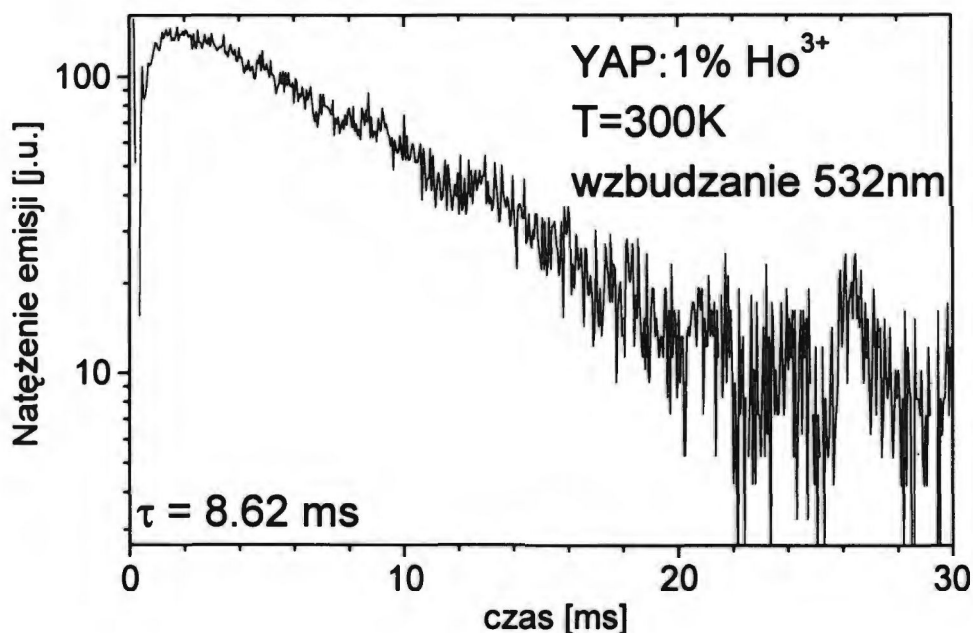




Rysunek 5.3.-4. Krzywe zaniku luminescencji z poziomu <sup>5</sup>S<sub>2</sub> w kryształach YAP:Ho<sup>3+</sup>.



Rysunek 5.3.-5. Krzywa zaniku luminescencji z poziomu <sup>5</sup>I<sub>7</sub> w kryształach YAG:Ho<sup>3+</sup>.



Rysunek 5.3.-6. Krzywa zaniku luminescencji z poziomu  $^5I_7$  w kryształach YAP:Ho $^{3+}$ .

### 5.3.1. Interpretacja wyników.

W materiałach domieszkowanych jonami holmu silna, zielona emisja jest wynikiem przejścia promienistego  $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ . Obserwuje się także znacznie słabszą emisję czerwoną, będącą wynikiem przejścia  $^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ . Przedstawione na rysunku 5.3.-4 krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5S_2$  do  $^5I_8$  w kryształach YAP mają, dla małych koncentracji jonów aktywnych, charakter eksponencjalny, a dla próbki 5% nieco odbiegający od eksponencjalnego. Czasy życia poziomu  $^5S_2$  leżą w granicach od 82.6  $\mu s$ , dla próbki o koncentracji 0.1%, do 46  $\mu s$  dla próbki o koncentracji 5% jonów holmu.

Rysunek 5.3.-3 przedstawia krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5S_2$  do poziomu  $^5I_8$  dla kryształów YAG o różnych koncentracjach jonów holmu. W wypadku kryształów YAG, analogicznie jak dla YAP, krzywe zaniku luminescencji dla niższych koncentracji mają również charakter eksponencjalny. Jedynie krzywa zaniku dla próbki o najwyższej koncentracji jonów aktywnych 5% wykazuje niewielkie odstępstwa od krzywej eksponencjalnej. Czasy życia poziomu  $^5S_2$  zawierają się w granicach od 4.5  $\mu s$ , przy koncentracji jonów holmu 0.1%, do 3.3  $\mu s$  przy koncentracji wynoszącej 5%.

Podsumowując, zarówno w kryształach YAP jak i YAG zaobserwowano wygaszanie luminescencji z poziomu  $^5S_2$  wraz ze wzrostem koncentracji jonów holmu. Zjawisko to związane jest z bezpromienistym transferem energii między sąsiednimi jonami, a w szczególności z relaksacją skrośną. Analizując układ poziomów energetycznych jonów holmu w YAP i YAG można wskazać szereg możliwych ścieżek relaksacji skrośnej prowadzących do wygaszania luminescencji z poziomu  $^5S_2$ . Tabela 5.3.-1 przedstawia rezonansowe (z dokładnością do  $5\text{ cm}^{-1}$ ) ścieżki relaksacji skrośnej pomiędzy jonami holmu w kryształach YAP. Analogiczne dane dla kryształu YAG zawiera tabela 5.3.-2.

Dysponując krzywymi zaniku luminescencji dla próbek o różnych koncentracjach jonów aktywnych można obliczyć współczynnik relaksacji skrośnej  $X$ . Gdy krzywe zaniku luminescencji mają charakter eksponencjalny współczynnik relaksacji skrośnej dany jest wzorem:

$$X = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \quad (5.3.-1)$$

Tabela 5.3.-1. Ścieżki rezonansowej relaksacji skrośnej  $^5S_2 \rightarrow ^5I_4 = ^5I_8 \rightarrow ^5I_7$  pomiędzy jonami holmu w kryształach YAP.

$^5S_2$ E[cm $^{-1}$ ]	$^5I_4$ E[cm $^{-1}$ ]	$^5I_8$ E[cm $^{-1}$ ]	$^5I_7$ E[cm $^{-1}$ ]
18453	13296	66	5223
18463	13474	278	5267
18476	13277	147	5346
18476	13296	147	5327
18476	13350	133	5259
18476	13474	185	5187
18482	13277	111	5316
18482	13277	133	5338
18488	13394	185	5279



Tabela 5.3.-2. Ścieżki rezonansowej relaksacji skrośnej  ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_4 = {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$  pomiędzy jonami holmu w kryształach YAG.

${}^5S_2$ E[cm <sup>-1</sup> ]	${}^5I_4$ E[cm <sup>-1</sup> ]	${}^5I_8$ E[cm <sup>-1</sup> ]	${}^5I_7$ E[cm <sup>-1</sup> ]
18450	13563	531	5418
18458	13509	506	5455
18532	13288	151	5395
18532	13288	160	5404
18540	13288	51	5303
18540	13349	41	5232
18540	13622	457	5375
18546	13288	138	5395
18546	13288	160	5418
18546	13509	418	5455
18546	13622	531	5455

gdzie  $\tau$  jest czasem zaniku luminescencji dla badanej koncentracji jonów aktywnych, a  $\tau_0$  jest czasem życia poziomym mierzonym w niskiej temperaturze w próbce o małej koncentracji.

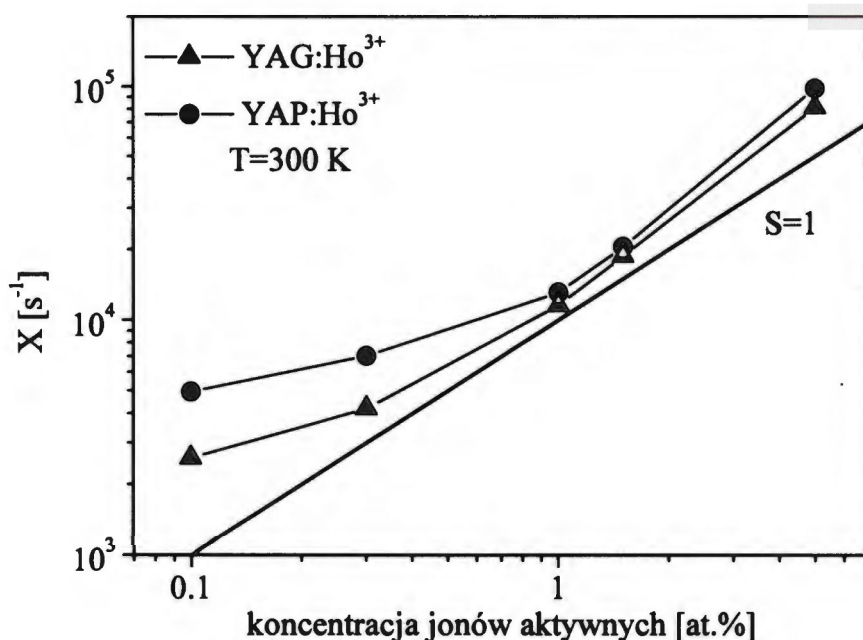
Gdy krzywe zaniku luminescencji nie mają charakteru eksponencjalnego, współczynnik relaksacji skrośnej definiuje się następująco:

$$X = \frac{I(0)}{\int_0^{\infty} I(t) dt} - \frac{1}{\tau_0} \quad (5.3.-2)$$

gdzie  $I(t)$  jest natężeniem luminescencji dla danego przejścia.

Ze względu na ogólnie nie eksponencjalny charakter zaniku obserwowany w badanych próbkach, do obliczenia współczynnika relaksacji skrośnej posłużono się wzorem 5.3.-2. Wyniki obliczeń zostały przedstawione na rysunku 5.3.-7 w formie wykresu zależności relaksacji skrośnej od koncentracji jonów aktywnych.

Na podstawie, przedstawionych na rysunkach 5.3.-5 i 5.3.-6, krzywych zaniku luminescencji z poziomu  ${}^5I_7$  wyznaczono czasy życia tego poziomu w kryształach YAP i YAG domieszkowanych jonami holmu. Wyznaczone czasy życia są relatywnie bardzo długie i wynoszą w przypadku kryształów YAP i YAG, odpowiednio 6.57 ms i 8.62 ms. Tak długie czasy życia powalają na istnienie wydajnych procesów absorpcji ze stanu wzbudzonego  ${}^5I_7$ .



Rysunek 5.3.-7. Zależność współczynnika relaksacji skrośnej X poziomu  $^5S_2$  od koncentracji jonów  $Ho^{3+}$  w kryształach YAP i YAG.

## 5.4. Zjawisko lawinowe.

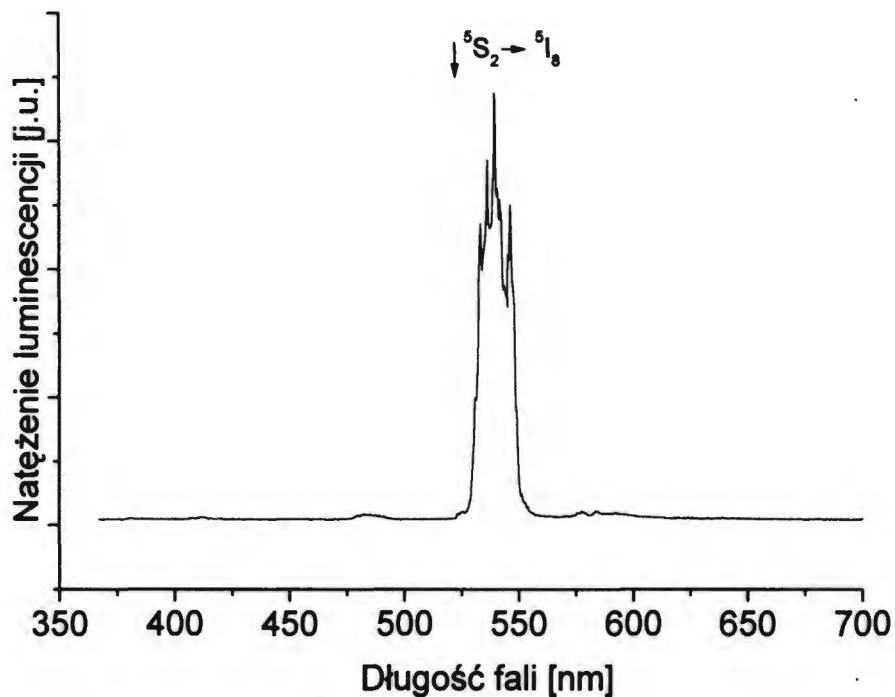
### 5.4.1. Wyniki pomiarów.

W zakresie wzbudzenia promieniowaniem o długości fali 560-610 nm (światło pomarańczowe) we wszystkich badanych materiałach obserwowano silną emisję światła zielonego będącą wynikiem przejścia emisyjnego  $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ . Rysunki 5.4.-1, 5.4.-3, 5.4.-5, 5.4.-7, przedstawiają widma emisyjne odpowiednio ZBLAN, YAP, YAG i YLF, które umożliwiły określenie długości fali odpowiadającej najsilniejszej dla każdego materiału linii emisyjnej z poziomu  $^5S_2$ . Rysunki 5.4.-2, 5.4.-4, 5.4.-6 i 5.4.-8 przedstawiają widma wzbudzeniowe porównane z widmami absorpcji badanych materiałów. Na podstawie widm wzbudzeniowych wybrano, dla każdego materiału, długości fali wzbudzenia, przy której prowadzono dalsze pomiary. Na rysunku 5.4.-9 przedstawiono krzywe dynamiki narastania luminescencji w badanych materiałach. Z szeregu wyników pomiarów, uzyskanych dla różnych mocy wzbudzenia, zaprezentowano po trzy dla każdego materiału. Oprócz charakterystycznych zmian dynamiki narastania luminescencji zarejestrowano zależność natężenia emisji anty-

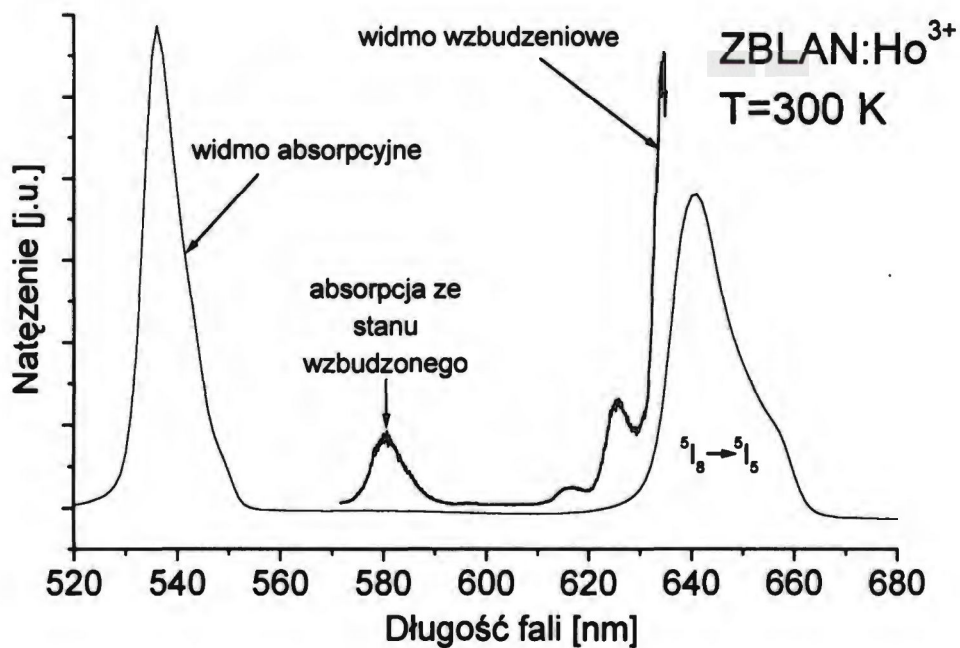
stokesowskiej od gęstości mocy wzbudzenia, która została przedstawiona na rysunku 5.4.-10, wraz z zależnością czasu narastania luminescencji od gęstości mocy wzbudzenia. Za czas narastania luminescencji przyjęto 95% czasu, po którym natężenie luminescencji osiąga stan ustalony.

Na rysunkach 5.4.-11 i 5.4.-12 przedstawiono krzywe dynamiki transmisji. Krzywe te zarejestrowano mierząc zmiany w czasie natężenia promieniowania wzbudzającego po przejściu przez próbkę. Interpretacja zmierzonych charakterystyk została przeprowadzona w rozdziale 6.

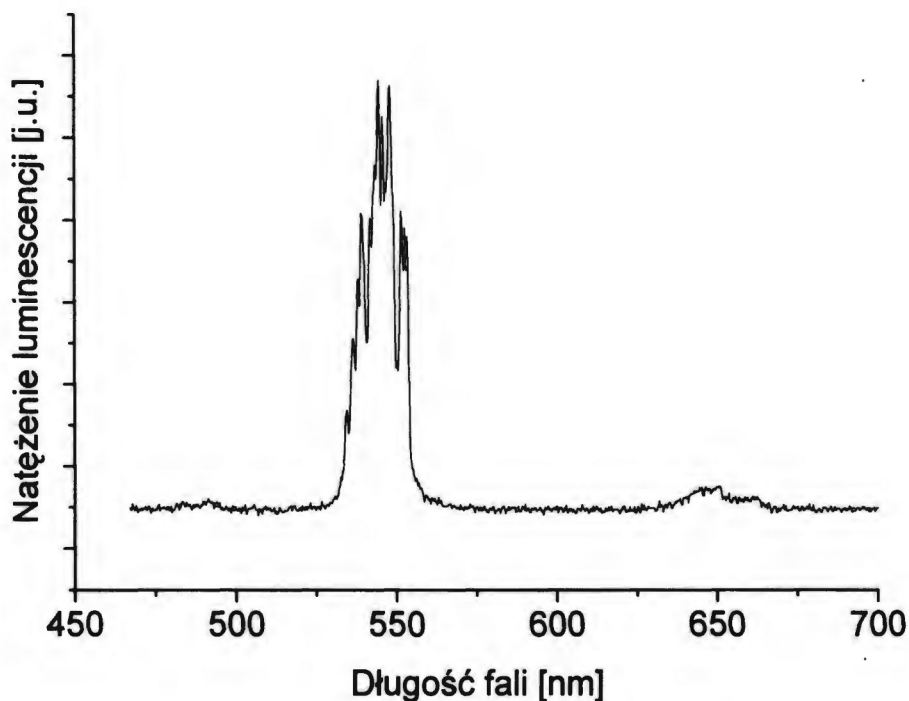




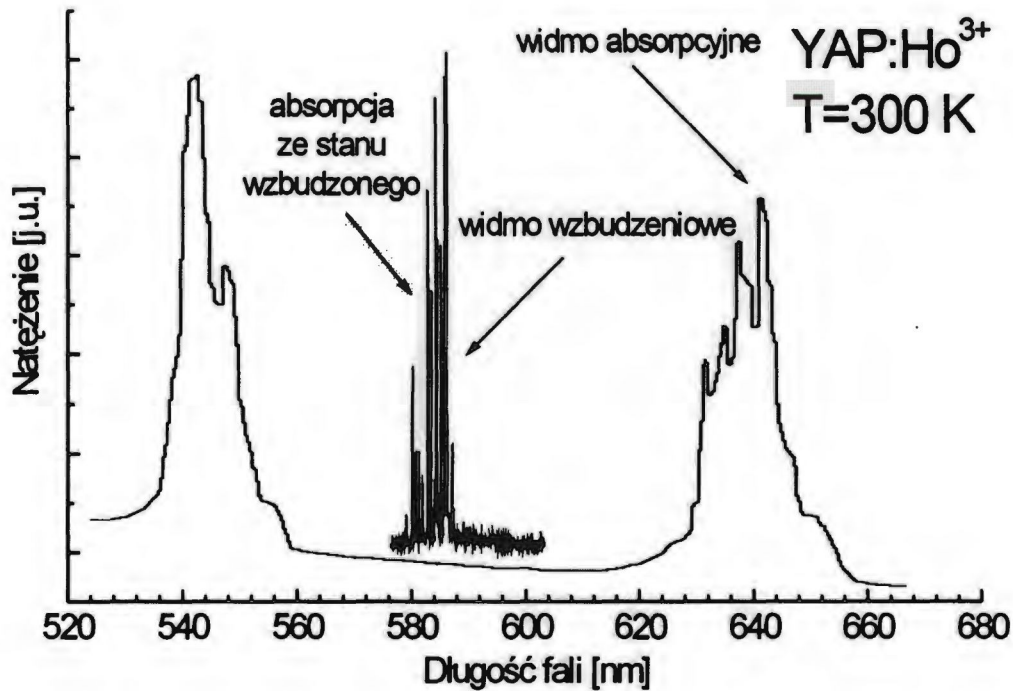
Rysunek 5.4.-1. Widmo emisyjne szkła ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> przy wzbudzeniu falą o długości 580 nm.



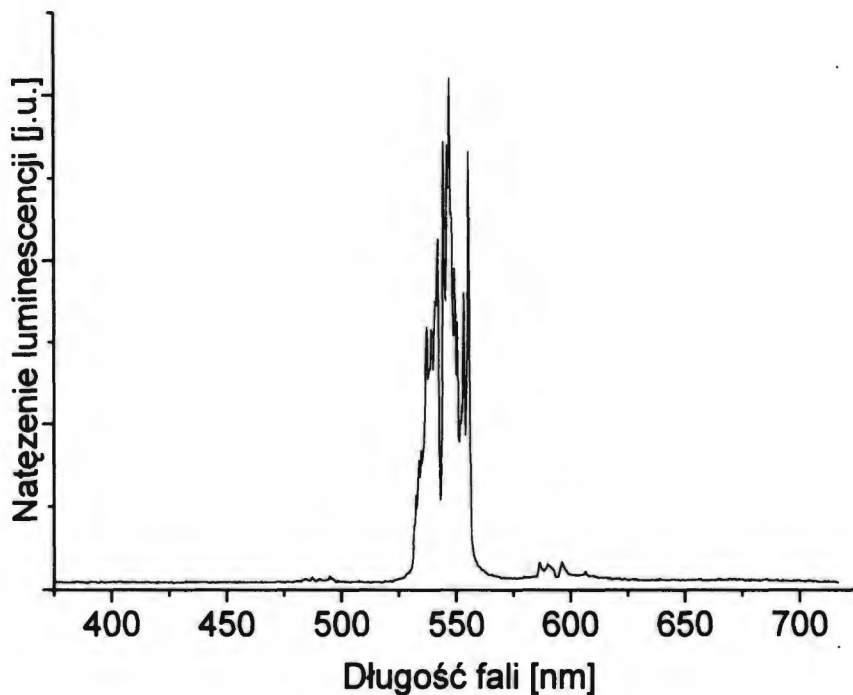
Rysunek 5.4.-2. Widmo absorpcyjne i wzbudzeniowe szkła ZBLAN:Ho<sup>3+</sup>.



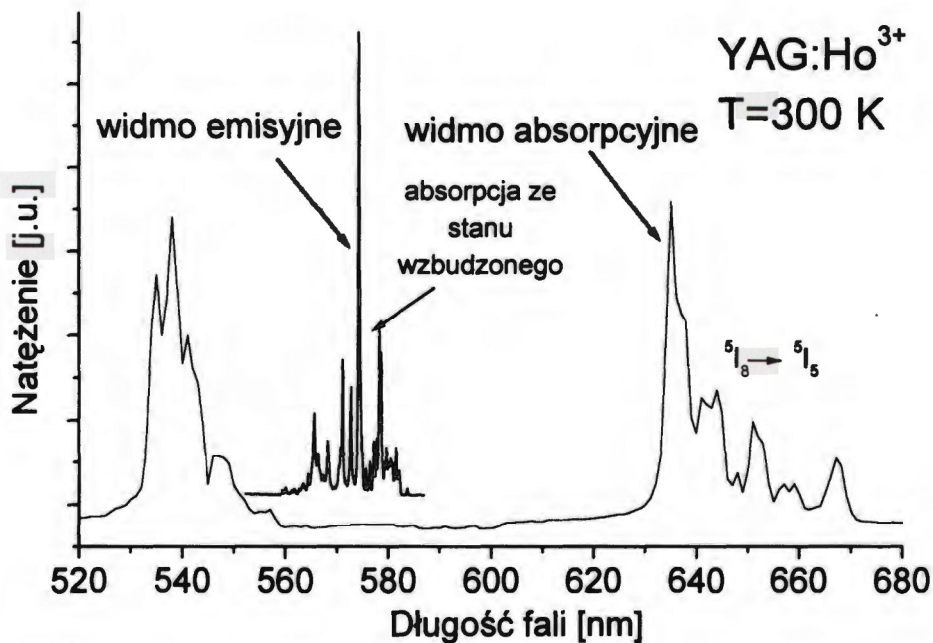
Rysunek 5.4.-3 Widmo emisyjne YAP, wzbudzenie 584 nm.



Rysunek 5.4.-4. Widmo absorpcyjne i wzbudzeniowe YAP:Ho<sup>3+</sup>.

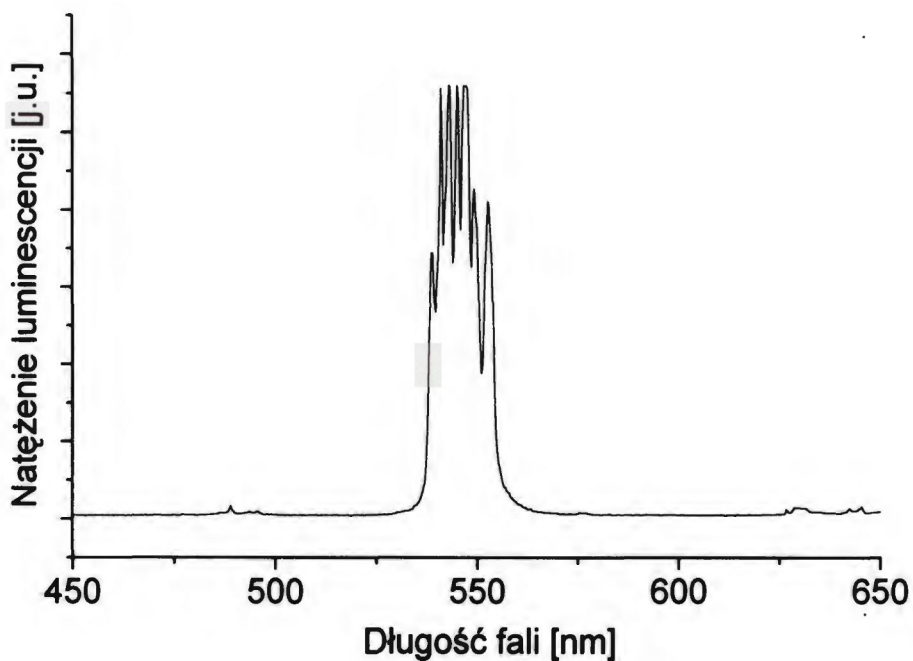


Rysunek 5.4.-5. Widmo emisyjne YAG, wzbudzenie 580 nm.

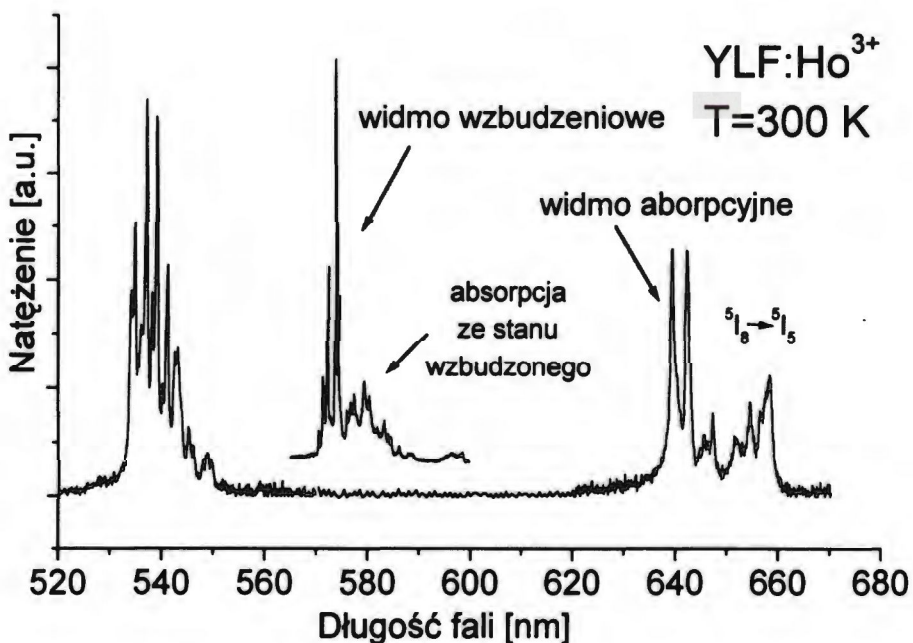


Rysunek 5.4.-6. Widmo absorpcyjne i wzbudzeniowe YAG:Ho<sup>3+</sup>.

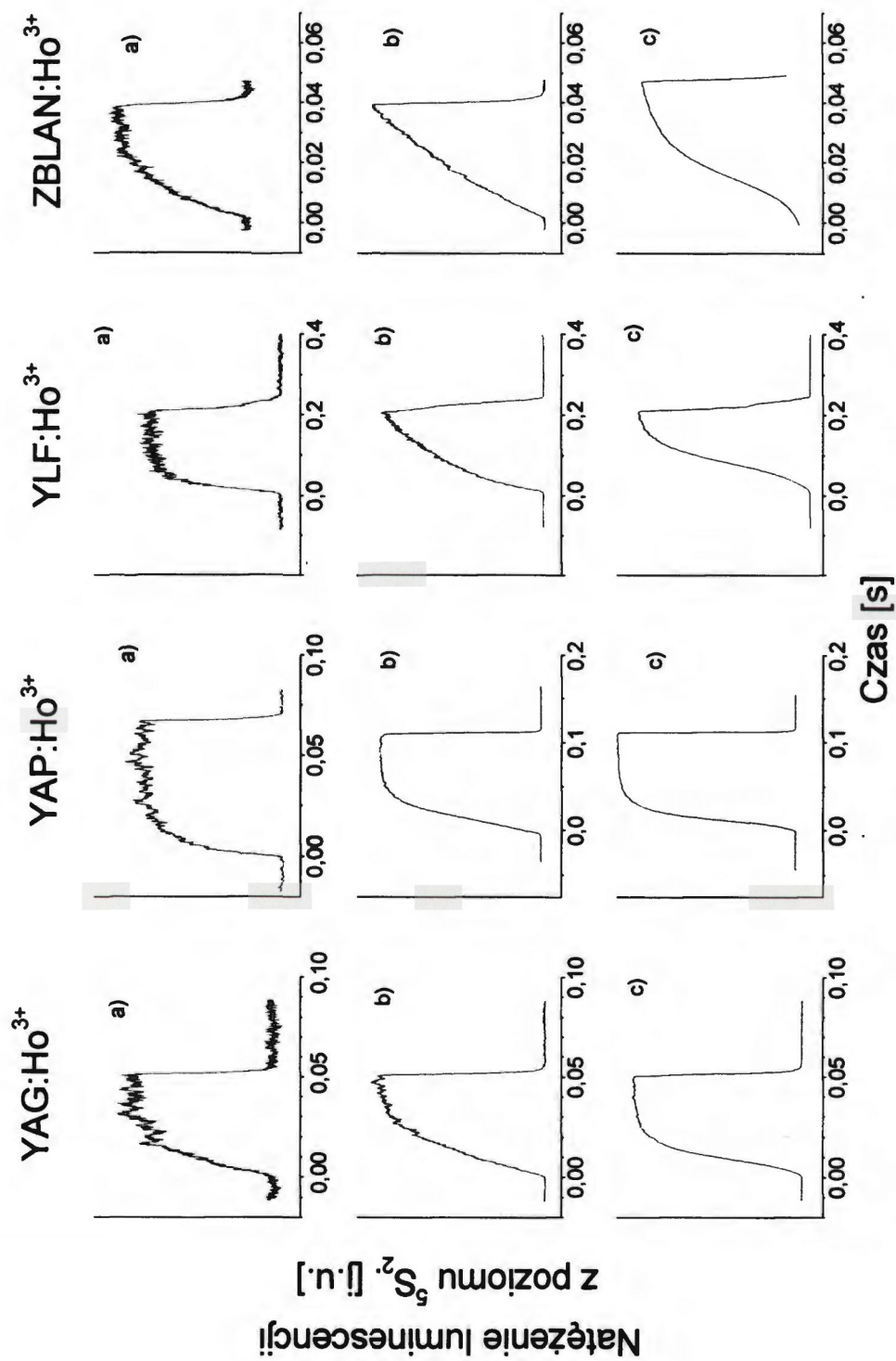




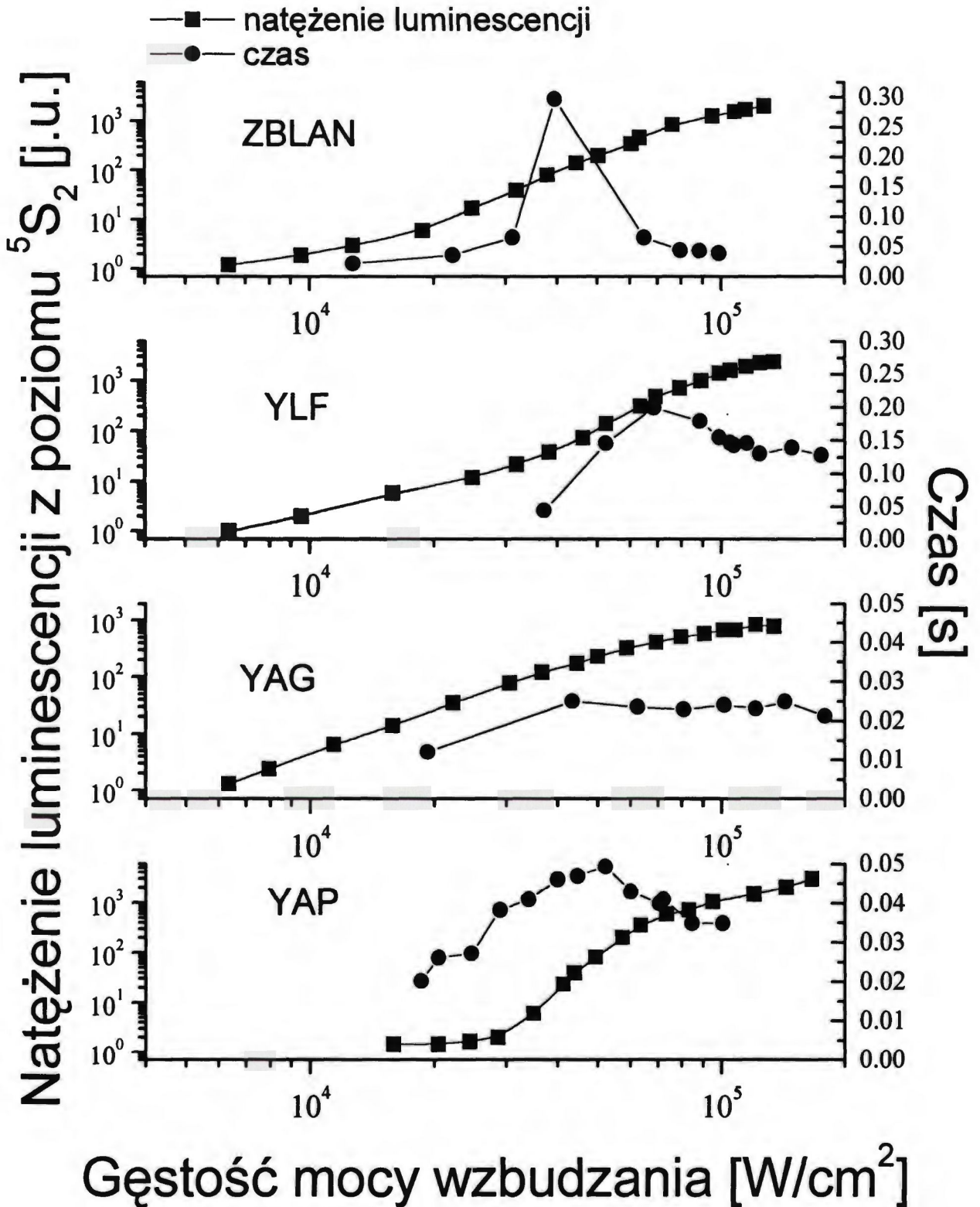
Rysunek 5.4.-7. Widmo emisyjne YLF, wzbudzenie 580 nm.



Rysunek 5.4.-8. Widmo absorpcyjne i wzbudzeniowe YLF:Ho<sup>3+</sup>.

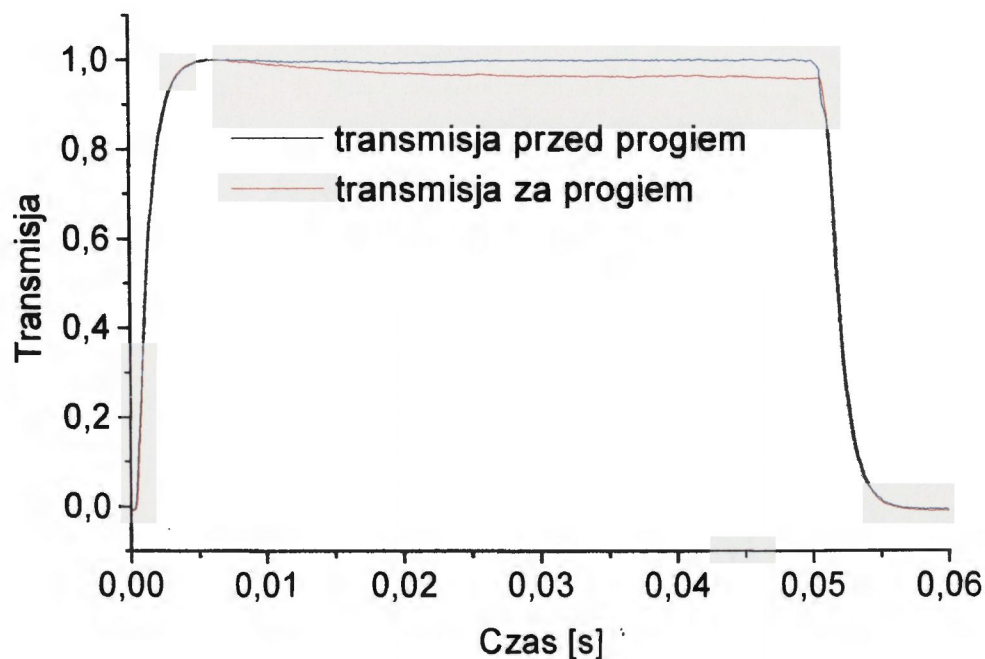


Rysunek 5.4.-9. Krzywe dynamiki narastania luminescencji a) przed progiem, b) w okolicach progu, c) za progiem.

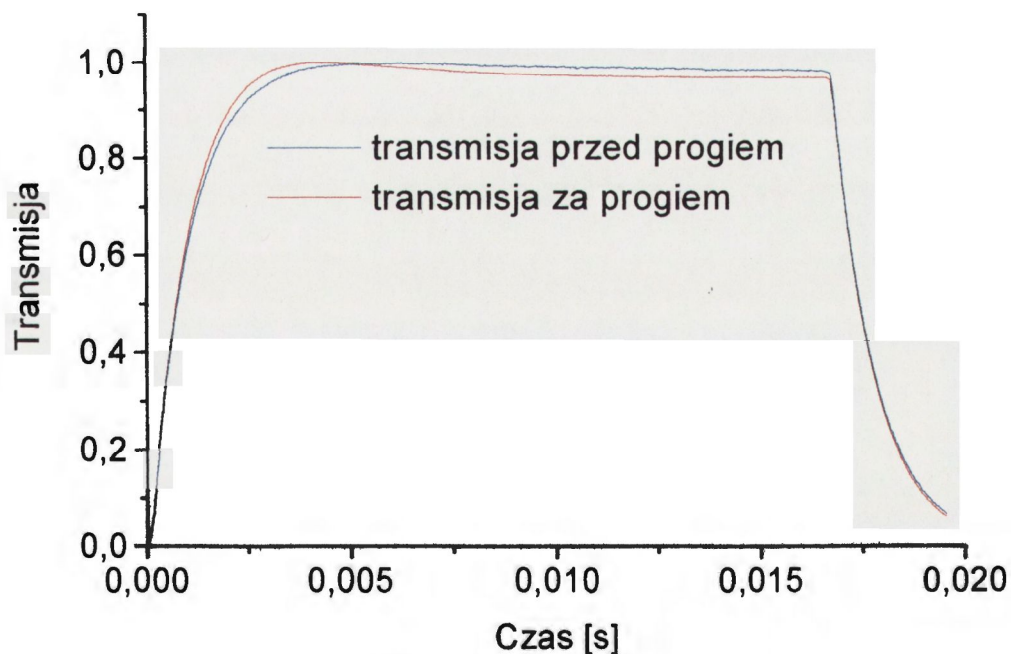


Rysunek 5.4.-10. Natężenie luminescencji z poziomu  $^5S_2$ , oraz czas narastania luminescencji w funkcji gęstości mocy wzbudzenia.





Rysunek 5.4.-11. Dynamika transmisji promieniowania wzbudzającego przez kryształ YAG:Ho<sup>3+</sup>



Rysunek 5.4.-12. Dynamika transmisji promieniowania wzbudzającego przez kryształ YAP:Ho<sup>3+</sup>.

#### 5.4.2. Interpretacja wyników.

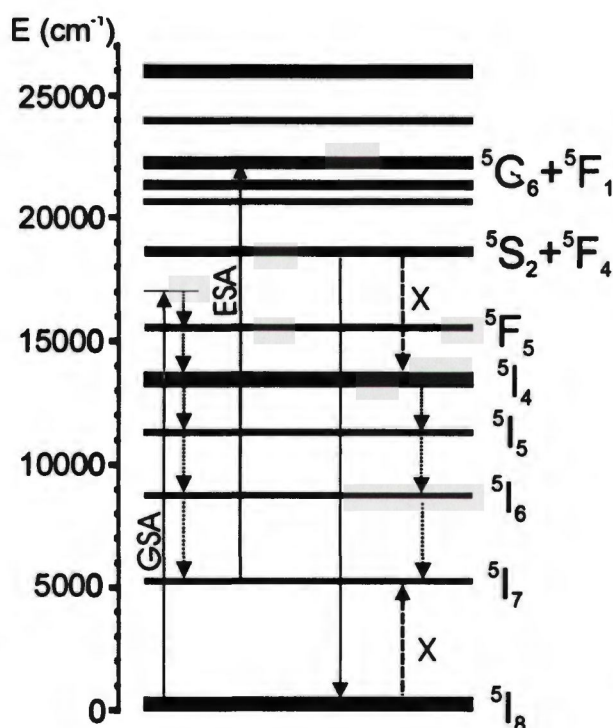
Na rysunkach 5.4.-2, 5.4.-4, 5.4.-6, 5.4.-8 porównano, wykonane w zakresie widmowym od 550 nm do 615 nm, widma absorpcyjne i wzbudzeniowe, odpowiednio, szkła ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> oraz kryształów YAP:Ho<sup>3+</sup>, YAG:Ho<sup>3+</sup> i YLF:Ho<sup>3+</sup>. Porównując oba widma widać, że położonym w zakresie długości fali 600 – 615 nm, liniom w widmie wzbudzeniowym odpowiadają obecne w widmie absorpcyjnym linie będące wynikiem absorpcji ze stanu podstawowego <sup>5</sup>I<sub>8</sub> do stanu <sup>5</sup>F<sub>5</sub>. Odmiennie jest w przypadku obserwowanej w widmie wzbudzeniowym linii mającej maksimum przy długości fali około 560 nm. W tym miejscu w widmie absorpcyjnym nie obserwuje się absorpcji ze stanu podstawowego. Można z tego wnioskować, że za wzbudzenie emisji z poziomu <sup>5</sup>S<sub>2</sub> promieniowaniem 560 nm odpowiada proces absorpcji ze stanu wzbudzonego. Obserwacja ta daje podstawy aby przypuszczać, że w tym zakresie wzbudzania może zachodzić zjawisko lawinowe.

Na rysunku 5.4.-9 przedstawiono wybrane krzywe dynamiki narastania luminescencji w czterech badanych materiałach przy wzbudzaniu światłem o długościach fal wyznaczonych na podstawie widm wzbudzeniowych, tak by odpowiadały maksimum natężenia luminescencji w zakresie w którym zidentyfikowano proces absorpcji ze stanu wzbudzonego. Pokazane krzywe dynamiki, zarejestrowane dla różnych gęstości mocy wzbudzania, obrazują jakościowe zmiany kształtu typowe dla zjawiska lawinowego. Tak więc, zbliżając się do progu zjawiska lawinowego od strony małych gęstości mocy zaobserwowano wydłużanie się czasu narastania luminescencji oraz stopniowe wyplaszczanie się krzywych. Czas narastania luminescencji na progu osiągał maksimum, po czym, wraz z dalszym wzrostem mocy wzbudzania, skracał się. Za progiem krzywa przeginała się przybierając charakterystyczny kształt rozciągniętej litery „S”.

Rysunek 5.4.-10 przedstawia zależność natężenia luminescencji anti-stokesowskiej z poziomu <sup>5</sup>S<sub>2</sub> od gęstości mocy wzbudzania. Zarejestrowane punkty pomiarowe układają się wzdłuż krzywych o charakterystycznym dla zjawiska lawinowego kształcie, punkt przegięcia krzywej odpowiada progowi procesu lawinowego. Położenie progu potwierdzają rysunki czasu narastania emisji anti-stokesowskiej pokazane na tym samym rysunku.

Omówione wyżej wyniki pomiarów jednoznacznie wskazują na istnienie w materiałach domieszkowanych holmem zjawiska lawinowego przy wzbudzaniu promieniowaniem o długości fali z zakresu 560nm - 590 nm [56].

Wskazane wyżej dane eksperymentalne oraz analiza układu poziomów energetycznych jonu holmu, pozwoliły zaproponować opis przebiegu zjawiska lawinowego, którego schemat przedstawiono na rys 5.4.-13. Pierwszym etapem procesu jest słaba, nierezonansowa absorpcja do pasma wielofononowego związanego z przejściem  $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ . W jej wyniku obsadzony zostaje, stosunkowo długo żyjący, poziom  $^5I_7$ . Kolejny akt absorpcji zachodzi rezonansowo właśnie z metastabilnego poziomu  $^5I_7$  do grupy poziomów  $^5G_6 + ^5F_1$ . Następnie w wyniku relaksacji niepromienistej obsadzony zostaje poziom  $^5S_2$ . Jon wzbudzony do tego poziomu może bądź wyemitować foton przechodząc do stanu podstawowego, bądź przekazać część energii, na drodze relaksacji skrośnej, sąsiadnemu jonowi, który skutkiem tego przejdzie do stanu wzbudzonego  $^5I_7$ . W wyniku relaksacji skrośnej pojawiają się dwa jony mogące uczestniczyć w kolejnych aktach absorpcji ze stanu wzbudzonego. Punkt 6.3. niniejszej pracy poświęcony jest teoretycznemu opisowi przedstawionego procesu.



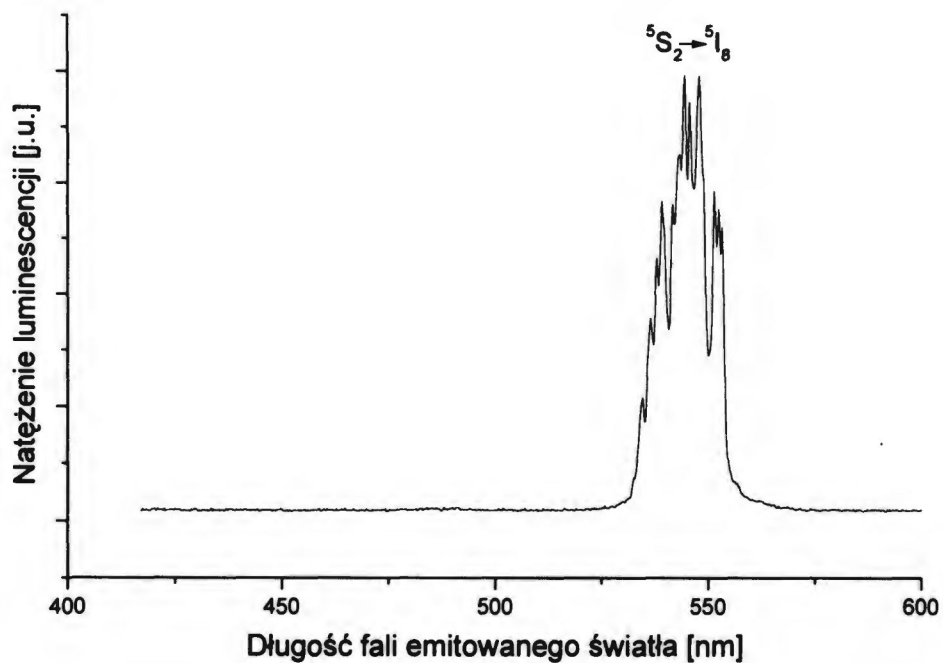
Rysunek 5.4.-13. Schemat procesu lawinowego w materiałach domieszkowanych jonami holmu przy wzbudzeniu falą o długości około 580 nm.



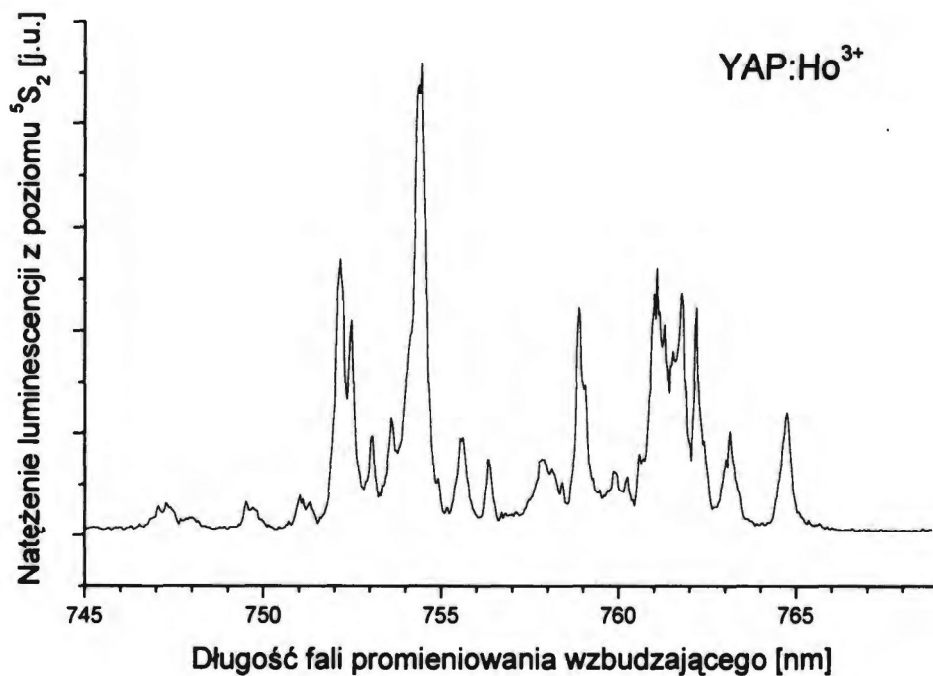
## 5.5. Konwersja wzbudzenia przy wzbudzaniu ciągłym w zakresie podczerwieni.

### 5.5.1. Procedura pomiarowe oraz uzyskane wyniki.

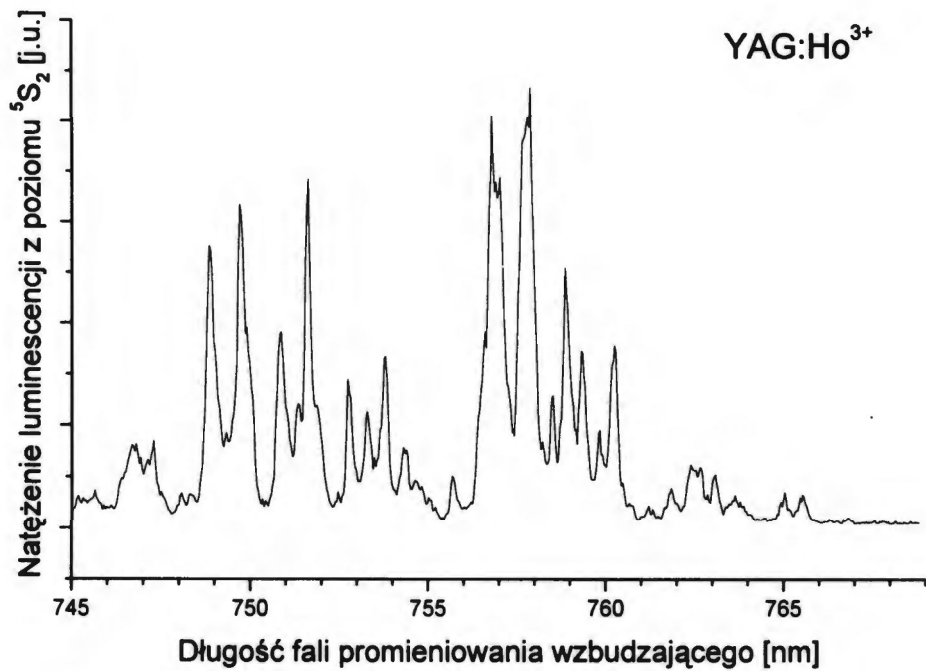
Użyty w doświadczeniu laser szafir-tytan pracujący ze zwierciadłami krótkofalowymi, umożliwił płynne przestrajanie długości fali generowanego promieniowania w zakresie od 740 do 760 nm. Początkowo, przestrajając laser ustalono zakres długości fali wzbudzenia, w którym występuje konwersja wzbudzenia. Następnie, długość fali lasera ustawiono tak by otrzymać możliwie duże natężenie świecenia zielonego. Dla wybranej długości fali wzbudzenia wykonano pomiar widm emisyjnych. Na rysunku 5.5.-1 przedstawiono widmo emisyjne kryształu YAP. Korzystając z widm emisyjnych wyznaczono długość fali, dla której natężenie luminescencji osiąga wartość maksymalną. Kolejnym etapem badań było wykonanie widm wzbudzeniowych badanych materiałów. W tym celu monochromator ustawiono na długości fali odpowiadającej maksimum linii emisyjnych odczytanej z wykonanych wcześniej widm. Następnie wykonano pomiar natężenia luminescencji wybranej linii w funkcji długości fali światła wzbudzającego. Wyniki tych pomiarów pokazano na rysunkach od 5.5.-2 do 5.5.-5. Na rysunku 5.5.-5. porównano widmo wzbudzeniowe i absorpcyjne ZBLAN:Ho<sup>3+</sup>.



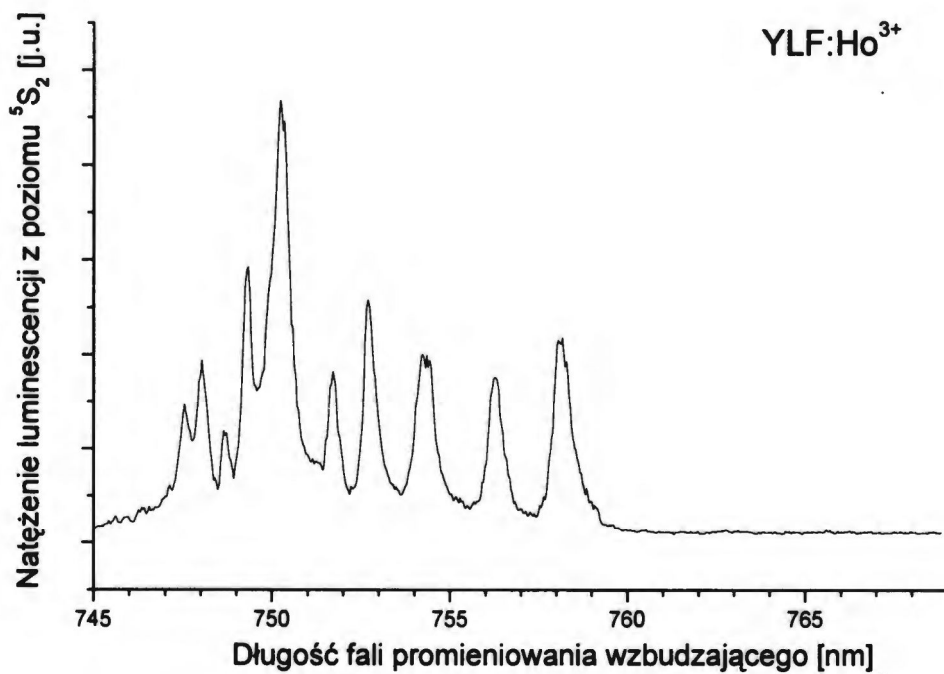
Rysunek 5.5.-1. Widmo emisyjne YAP:Ho<sup>3+</sup>, wzbudzenie 754 nm.



Rysunek 5.5.-2. Widmo wzbudzeniowe kryształu YAP:Ho<sup>3+</sup>, emisja  ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ .

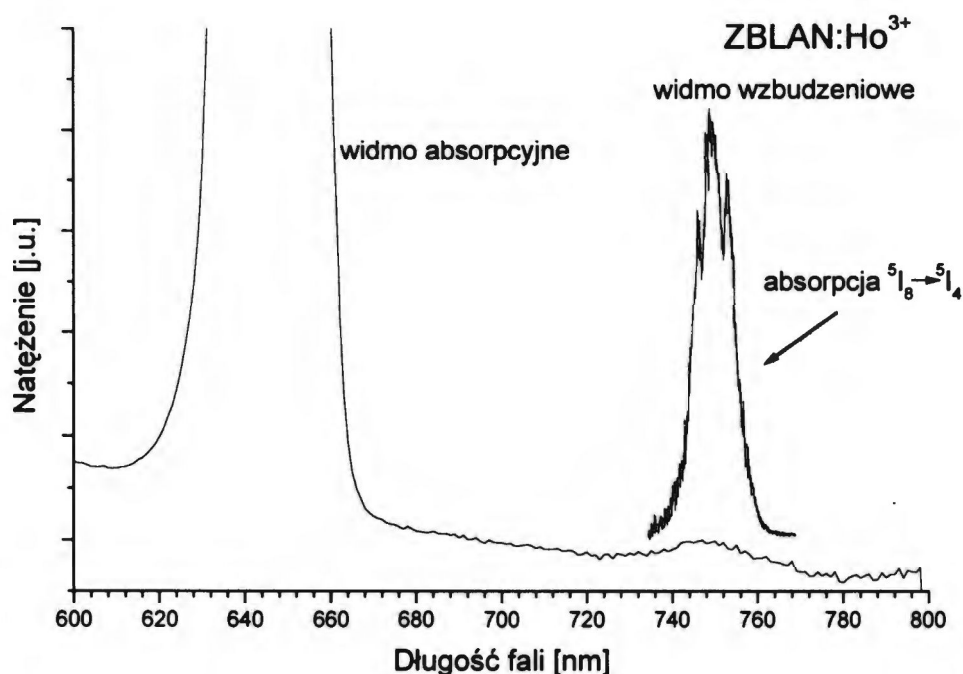


Rysunek 5.5.-3. Widmo wzbudzeniowe kryształu YAG:Ho<sup>3+</sup>, emisja <sup>5</sup>S<sub>2</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub>.



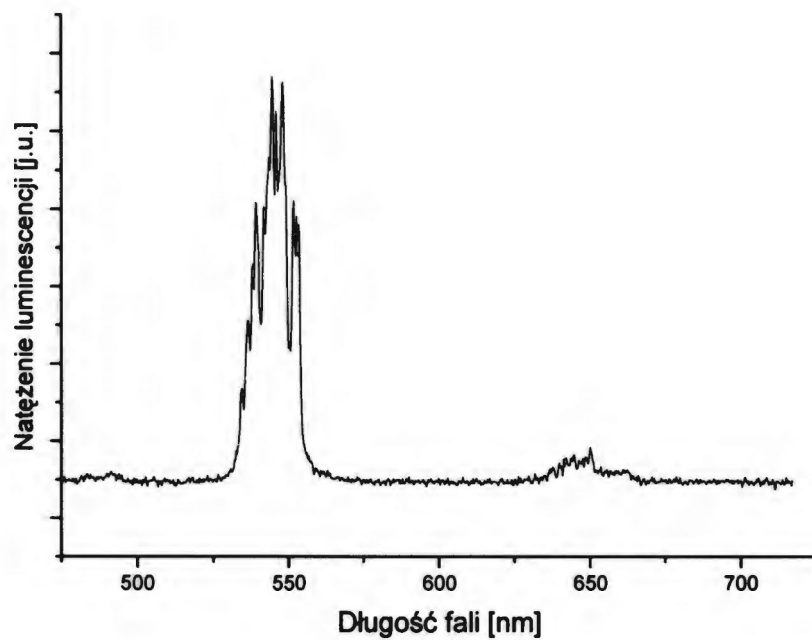
Rysunek 5.5.-4. Widmo wzbudzeniowe kryształu LiYF<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>, emisja <sup>5</sup>S<sub>2</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub>.



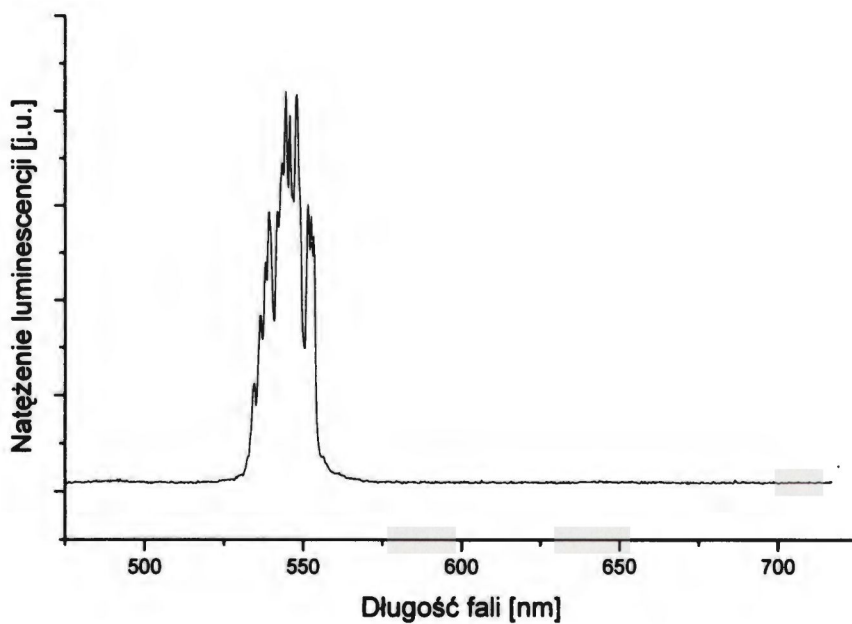


Rysunek 5.5.-5. Widmo absorpcyjne i wzbudzeniowe oraz widmo absorpcyjne szkła ZBLAN:Ho<sup>3+</sup>.

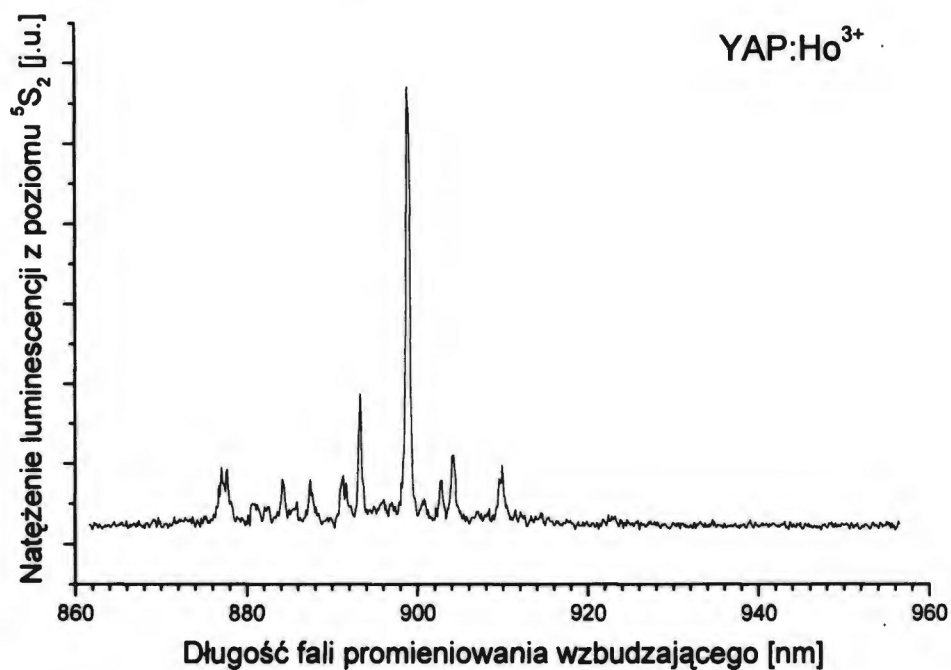
Podobnie po wymianie zwierciadeł lasera szafir-tytan na długofalowe, co pozwoliło przestrajać długość fali emitowanego promieniowania w zakresie 833 – 1000 nm, wykonano najpierw pomiar widm emisyjnych przedstawionych na rysunkach 5.5.-6 i 5.5.-7, a następnie wzbudzeniowych pokazanych na rysunkach od 5.5.-8 do 5.5.-14. Proces konwersji wzbudzenia obserwowano w zakresie długości fali wzbudzania od 862 nm do 943 nm oraz od 961 nm do 990 nm. Na rysunku 5.5.-14 porównano widmo wzbudzeniowe z widmem absorpcji ZBLAN:Ho<sup>3+</sup>.



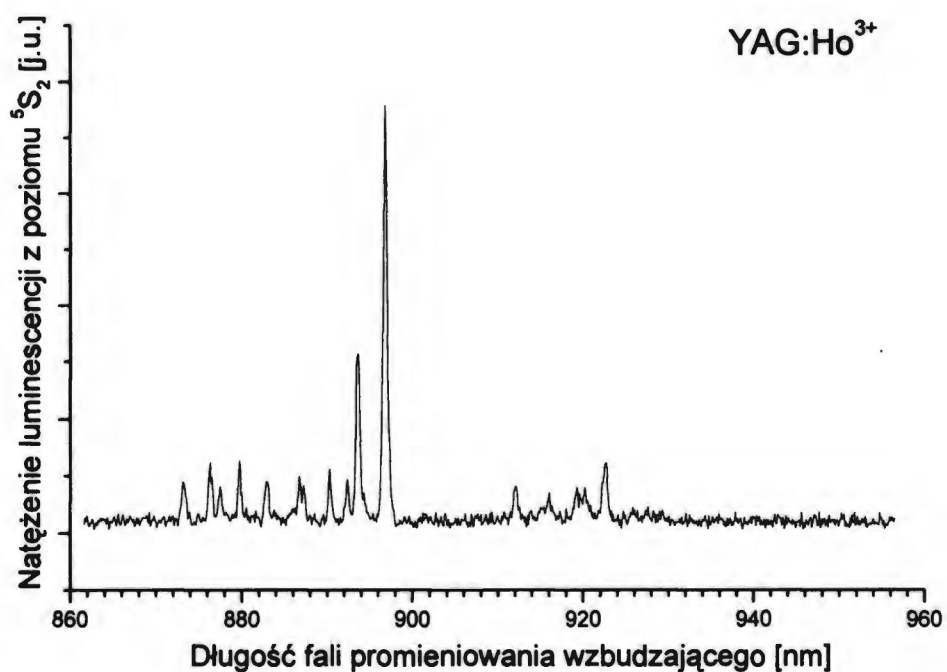
Rysunek 5.5.-6. Widmo emisyjne YAP:Ho<sup>3+</sup> przy wzbudzeniu 893 nm.



Rysunek 5.5.-7. Widmo emisyjne YAP:Ho<sup>3+</sup> przy wzbudzeniu 968 nm.

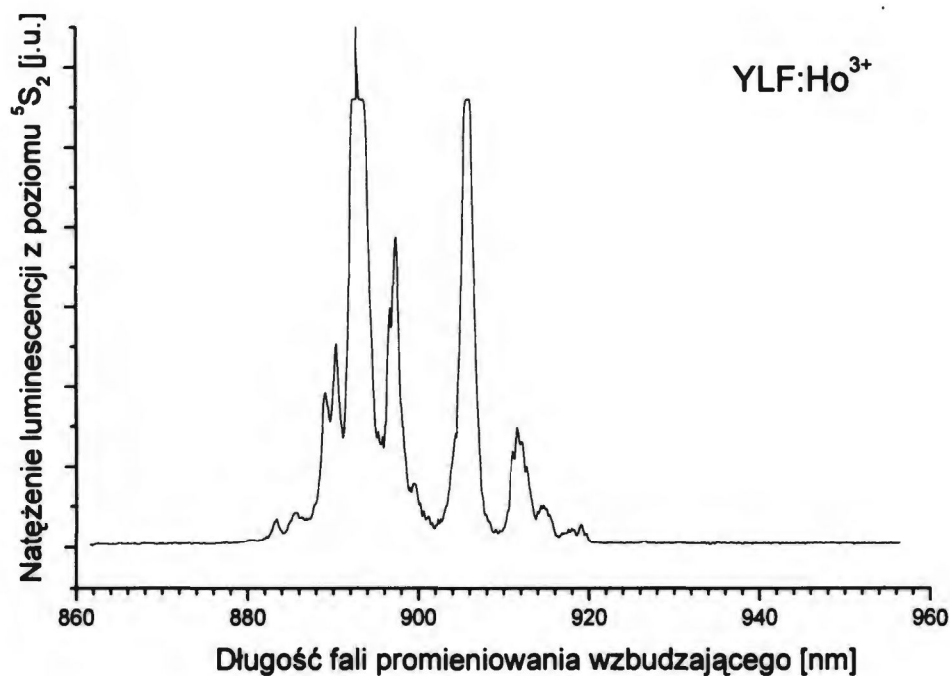


Rysunek 5.5.-8. Widmo wzbudzeniowe YAP:Ho<sup>3+</sup>, emisja <sup>5</sup>S<sub>2</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub>.

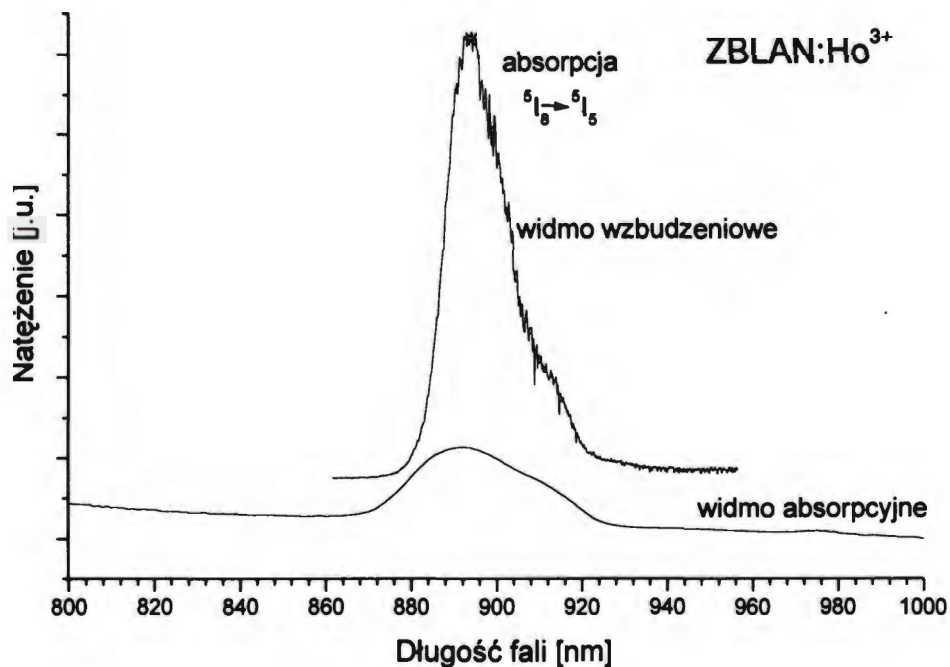


Rysunek 5.5.-9. Widmo wzbudzeniowe kryształu YAG:Ho<sup>3+</sup>, emisja <sup>5</sup>S<sub>2</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub>.

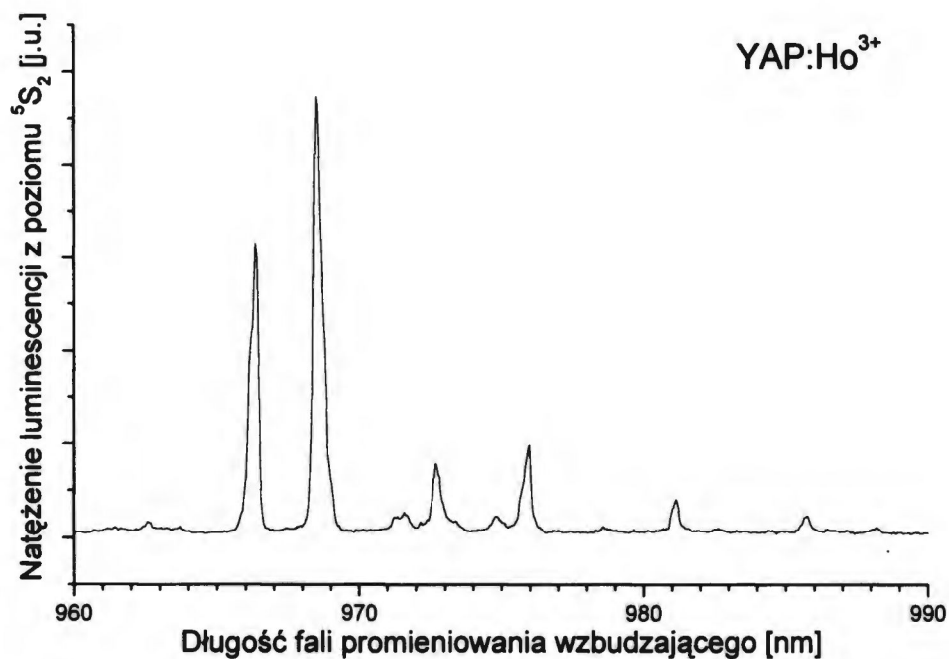




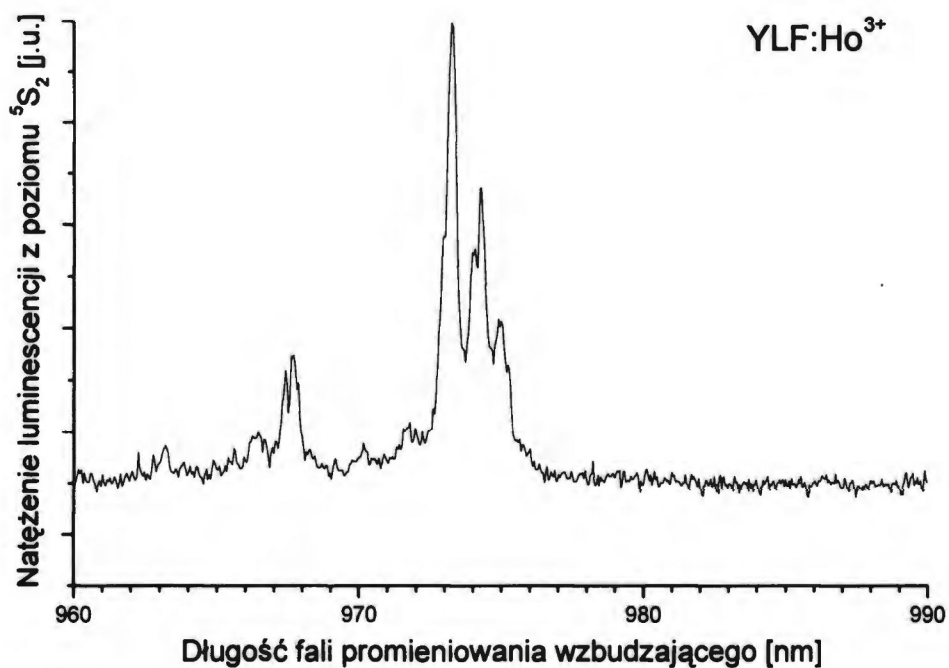
Rysunek 5.5.-10. Widmo wzbudzeniowe kryształu LiYF<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>, emisja <sup>5</sup>S<sub>2</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub>



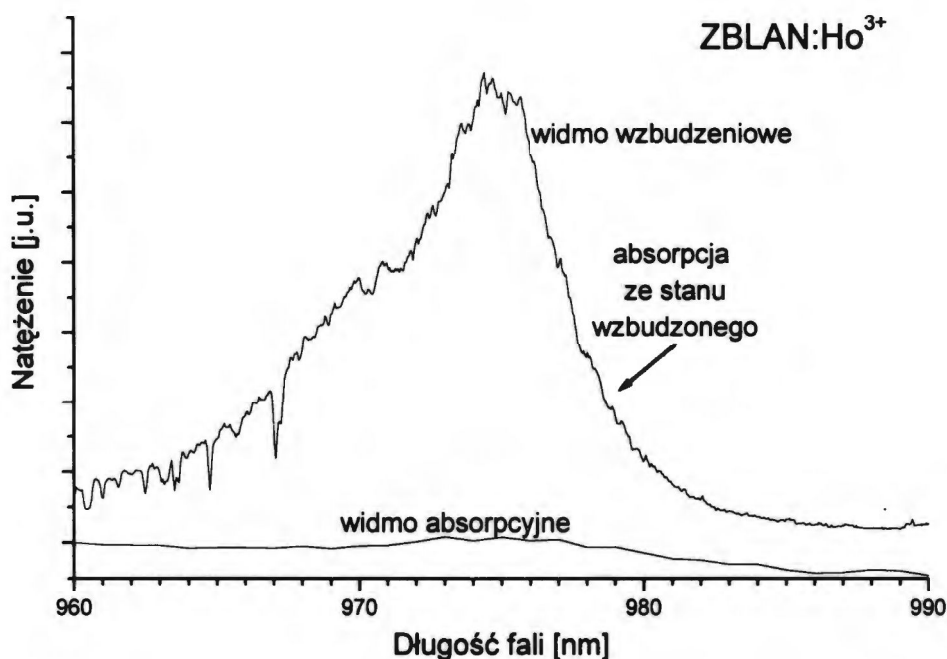
Rysunek 5.5.-11. Widmo absorpcyjne i wzbudzeniowe szkła ZBALN:Ho<sup>3+</sup>



Rysunek 5.5.-12. Widmo wzbudzeniowe kryształu YAP:Ho<sup>3+</sup>, emisja <sup>5</sup>S<sub>2</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub>.



Rysunek 5.5.-13. Widmo wzbudzeniowe kryształu LiYF<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>, emisja <sup>5</sup>S<sub>2</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub>.



Rysunek 5.5.-14.. Widmo absorpcyjne i wzbudzeniowe szkła ZBLAN:Ho<sup>3+</sup>.

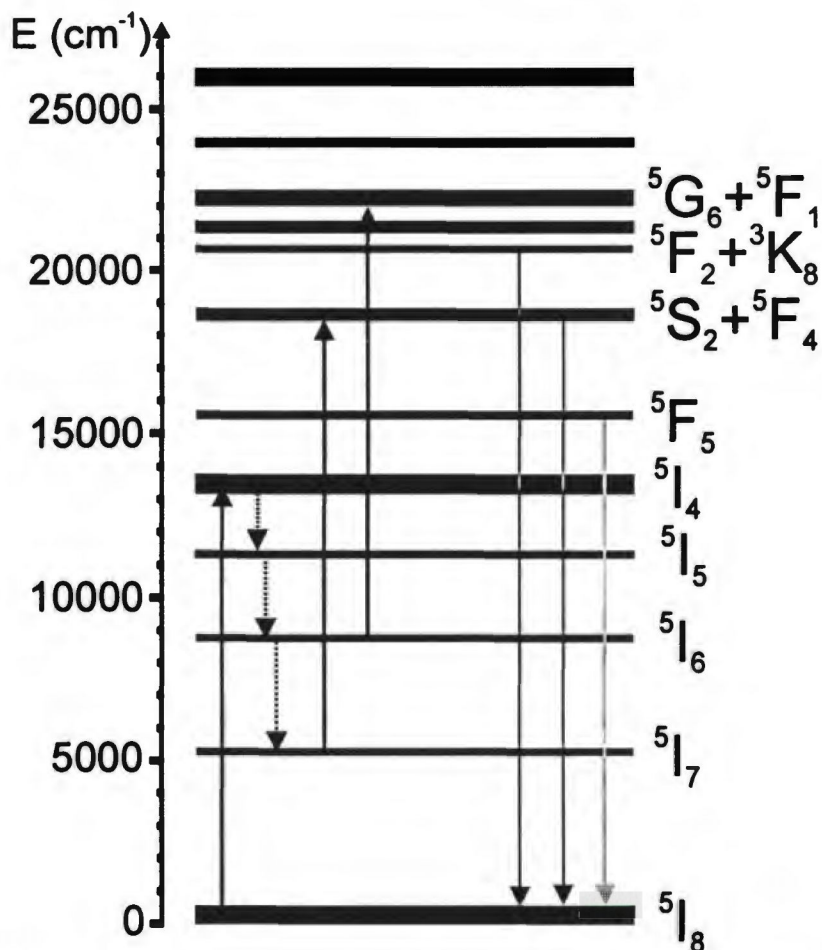
### 5.5.2. Interpretacja wyników.

Badane materiały oświetlano światłem laserowym o długości fali w zakresach: 745-788 nm, 862-998 nm i 963-1034 nm. Dla wszystkich materiałów zaobserwowano proces konwersji wzbudzenia przy wzbudzaniu w zakresie 769-741 nm, 926-877 nm oraz z wyjątkiem kryształu YAG w zakresie 952-1000 nm.

Analiza poziomów energetycznych jonu Ho<sup>3+</sup> w badanych próbkach oraz porównanie widm wzbudzeniowych z widmami absorpcyjnymi, pokazane na przykładzie szkła ZBALN:Ho<sup>3+</sup> na rysunkach 5.5.-5, 5.5.-11 i 5.5.-14 pozwoliła zaproponować następujący mechanizm procesów konwersji wzbudzenia [109]: na proces konwersji wzbudzenia w zakresie 769 - 741 nm składają się: absorpcja ze stanu podstawowego <sup>5</sup>I<sub>8</sub> do poziomu <sup>5</sup>I<sub>4</sub>, a następnie absorpcja ze stanów wzbudzonych <sup>5</sup>I<sub>7</sub> lub <sup>5</sup>I<sub>6</sub> do poziomów, odpowiednio <sup>5</sup>I<sub>4</sub> i <sup>5</sup>F<sub>2</sub>. Rysunek 5.5.-15 przedstawia schemat energetyczny opisanych procesów. Na rysunkach 5.5.-2, 5.5.-3, 5.5.-5.5.-5, przedstawiono widma wzbudzeniowe emisji z poziomu <sup>5</sup>S<sub>2</sub> w badanych materiałach. Za strukturę widm wzbudzeniowych odpowiada kombinacja procesów rezonansowych absorpcji do poziomów starkowskich zarówno ze stanu podstawowego jak i ze stanów wzbudzonych. Ścieżki konwersji wzbudzenia z uwzględnieniem poziomów



starkowskich dla wybranych linii z widma wzbudzeniowego  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  zostały przedstawione w tabeli. 5.5.-1.

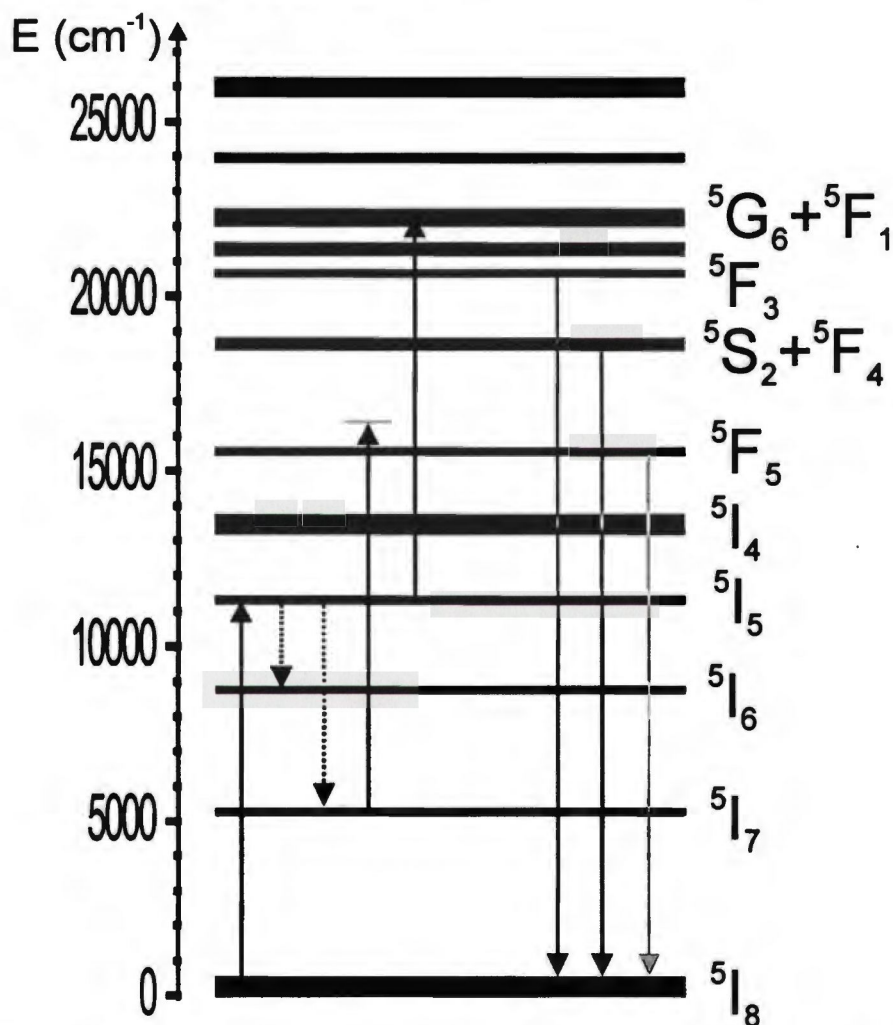


Rysunek 5.5.-15 Schemat energetyczny konwersji wzbudzenia przy wzbudzeniu w zakresie długości fali od 769 nm do 741 nm.

Tabela 5.5.-1. Ścieżki konwersji wzbudzenia dla wybranych linii widma wzbudzeniowego  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  w zakresie wzbudzania falą o długości od 769 nm do 741 nm.

Położenie Linii ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^5\text{I}_8$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	→	$^5\text{I}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^5\text{I}_6$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	→	$^5\text{F}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
13190	72	→	13262	nierezonansowe		
	217	→	13407	nierezonansowe		
13284	56	→	13340	nierezonansowe		
13328	7	→	13335	8796	→	22124
13368	nierezonansowe			8783	→	22151

Za konwersję wzbudzenia w zakresie 877 - 926 nm odpowiada proces absorpcji ze stanu podstawowego  $^5I_8$  do stanu  $^5I_5$ , a następnie nierezonansowa absorpcja ze stanów wzbudzonych  $^5I_7$  lub  $^5I_6$  i w pewnym zakresie długości fali możliwa rezonansowa absorpcja ze stanu  $^5I_5$  do  $^5F_1$ . Schemat energetyczny przedstawiający możliwe procesy konwersji wzbudzenia w tym zakresie długości fali przedstawiono na rysunku 5.5.-16. Możliwe ścieżki konwersji wzbudzenia dla wybranych linii widma wzbudzeniowego  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  przedstawiono w tabeli 5.5.-2. Rysunki, 5.5.2-8, 5.5.2-9 i 5.5.2-10 5.5.2-11 przedstawiają widma wzbudzeniowe badanych materiałów.



Rysunek 5.5-16. Schemat energetyczny przedstawiający możliwe procesy konwersji wzbudzenia przy wzbudzaniu w zakresie długości fali od 877 nm do 926 nm.

Tabela 5.5.-2. Ścieżki konwersji wzbudzenia dla wybranych linii widma wzbudzeniowego  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  przy wzbudzaniu w zakresie długości fali od 877 nm do 926 nm.

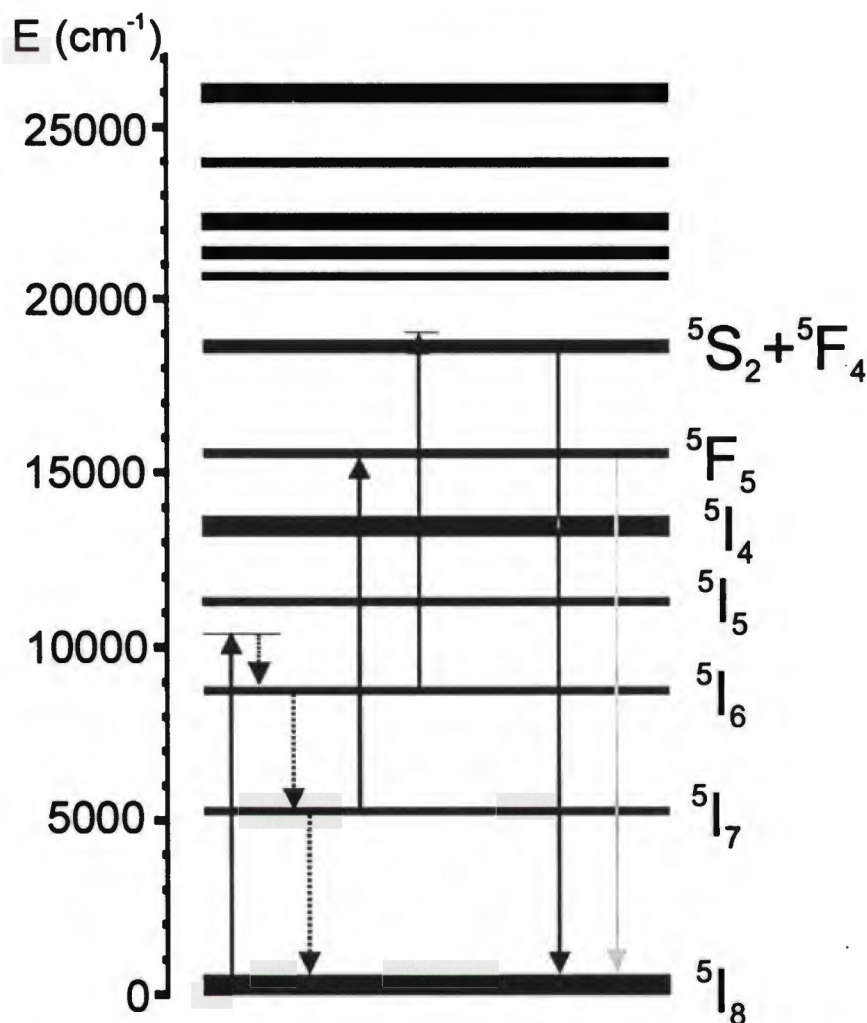
Położenie Linii ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^5\text{I}_8$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	→	$^5\text{I}_5$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^5\text{I}_5$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	→	$^5\text{G}_6 + ^5\text{F}_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
10970	270	→	11240	nierezonansowe		
11043	283	→	11327	nierezonansowe		
11144	nierezonansowe			11252	→	22396
11201	nierezonansowe			11245	→	22446
11231	7	→	11240	nierezonansowe		

Pierwszym etapem konwersji wzbudzenia w zakresie długości fali od 952 nm do 1000 nm jest nierezonansowa absorpcja ze stanu podstawowego  $^5\text{I}_8$ , a następnie absorpcja ze stanu wzbudzonego  $^5\text{I}_7$  do stanu  $^5\text{F}_5$ . Schemat energetyczny tych procesów został zaprezentowany na rysunku 5.5.-17. Widma wzbudzeniowe badanych materiałów przedstawiono na rysunkach 5.5.-12, 5.5.-13, 5.5.-14. Za strukturę widma w tym zakresie wzbudzania odpowiada dostrajanie się promieniowania wzbudzającego do poziomów Starkowskich termu  $^5\text{F}_5$ . Aby uzyskać wzbudzenie termu  $^5\text{S}_2$  konieczna jest absorpcja trzeciego fotonu ze stanu wzbudzonego  $^5\text{F}_5$  do stanu  $^5\text{G}_4$ . W tabeli 5.5.-3 przedstawiono ścieżki konwersji wzbudzenia dla wybranych linii w widmie wzbudzeniowym w kryształ  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ .

Tabela 5.5.-3. Ścieżki konwersji wzbudzenia dla wybranych linii widma wzbudzeniowego  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  przy wzbudzaniu w zakresie długości fali od 877 nm do 926 nm.

Położenie Linii ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^5\text{I}_8$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	→	$^5\text{I}_6, ^5\text{I}_7$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^5\text{I}_7$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	→	$^5\text{F}_5$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^5\text{F}_5$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	→	$^5\text{G}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
10274	Nierezonansowa			5207	→	15481	Nierezonansowa		
10263	Nierezonansowa			5229	→	15492	Nierezonansowa		

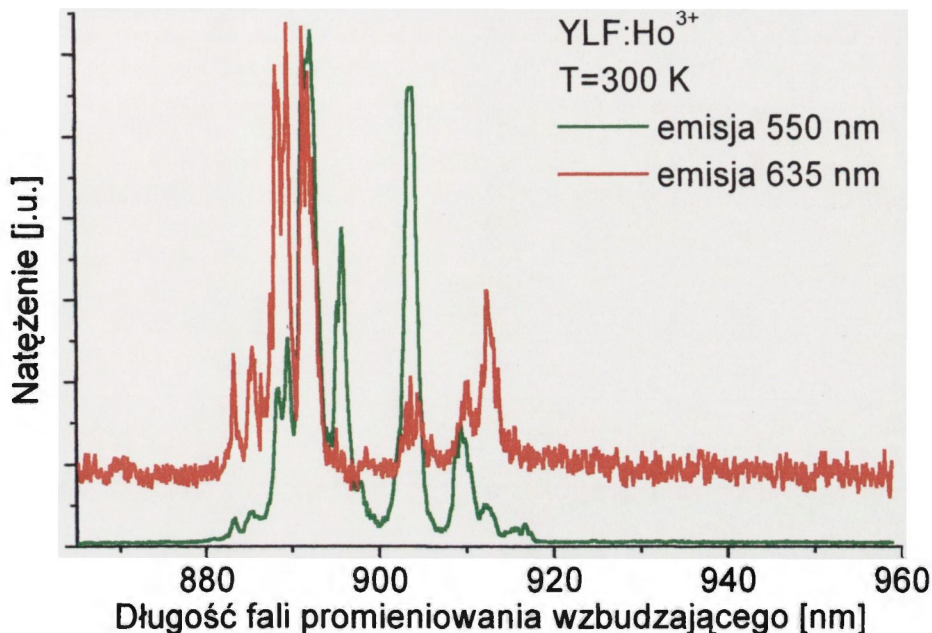




Rysunek 5.5.-17. Schemat energetyczny możliwych procesów konwersji wzbudzenia przy wzbudzaniu w zakresie długości fali od 952 nm do 1000 nm.

Interesujące zjawisko zaobserwowano przy badaniu próbki  $\text{YLF}:\text{Ho}^{3+}$  w zakresie długości fali od 877 do 926 nm. Dla wzbudzenia światłem o krótszej długości fali (880 – 890 nm) obserwowano żółte świecenie próbki, świadczące o dominacji przejścia promienistego z poziomu  $5F_5$ . Natomiast dla większych długości fali (ponad 890 nm) obserwowano zmianę barwy świecenia próbki na zieloną, co było spowodowane zwiększeniem udziału przejścia promienistego z  $5S_2$ . Na rysunku 5.5.-18 przedstawiono porównanie charakterystyk wzbudzenia emisji „zielonej” i „żółtej” w kryształach  $\text{YLF}:\text{Ho}^{3+}$ . Na rysunku tym widać, że najintensywniejsze linie w widmie wzbudzeniowym emisji „żółtej” przy jednoczesnej

stosunkowo słabej emisji „zielonej” występują w zakresie długości fali promieniowania wzbudzającego od 880 nm do 890 nm.



Rysunek 5.5.-18. Porównanie charakterystyk wzbudzania emisji „zielonej” i „żółtej” w kryształach YLF:Ho<sup>3+</sup>.

Proponowany mechanizm zjawiska został przedstawiony na rysunku 5.5.-19. Dla większych długości fali dominuje emisja z poziomu  $^5S_2$  ponieważ istnieje bardzo efektywny, rezonansowy proces absorpcji ze stanu podstawowego  $^5I_8 \rightarrow ^5I_5$  oraz również rezonansowy proces absorpcji ze stanu wzbudzonego  $^5I_5$  do górnych poziomów Starkowskich termu  $^5F_1$ . Dla mniejszych długości fali opisane przejście ze stanu wzbudzonego odstraja się od rezonansu i zwiększa się udział procesu nierezonansowej absorpcji z długo-żyjącego, wzbudzonego poziomu  $^5I_7$  do pasma wielofononowego. Przekroje czynne na absorpcję dla przejść rezonansowych można oszacować stosując przybliżenie Judda-Ofelta. Obliczone tą metodą scałkowane przekroje czynne na absorpcję wynoszą odpowiednio:  $\int \sigma_{GSA} = 2.41 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$  i:  $\int \sigma_{ESA} = 8.55 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ .

Przekroje czynne dla przejść nierezonansowych można oszacować stosując metodę przedstawioną przez Auzela [110]. W metodzie tej prawdopodobieństwo absorpcji nierezonansowej do pasma wielofononowego dane jest równaniem:

$$W_s = W_s(0) \exp(-\alpha_s \Delta E) \quad (5.5.-1)$$

Gdzie  $W_s(0)$  jest prawdopodobieństwem absorpcji rezonansowej,  $\Delta E$  jest odstrojeniem od rezonansu, parametr  $\alpha_s$  jest związany ze współczynnikiem bezpromienistego zaniku wielofononowego  $\alpha_{NR}$  poprzez zależność:

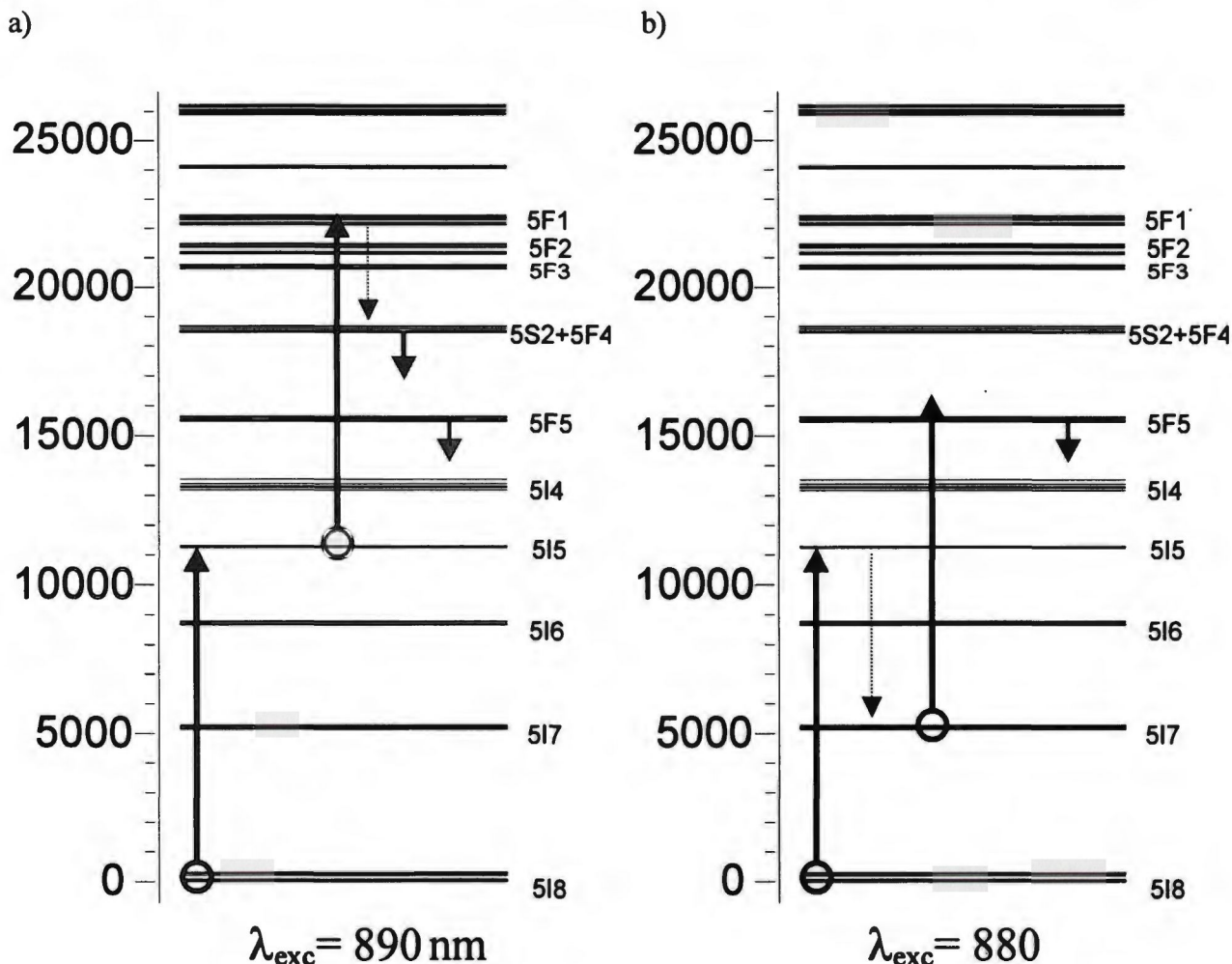
$$\alpha_{NR} = \alpha_s - (\hbar\omega)^{-1} \frac{2}{N} \ln(N/S_0) \quad (5.5.-2)$$

gdzie  $N = \Delta E / \hbar\omega$ ,  $S_0$  jest parametrem Huanga-Rhysa w temperaturze 0 K i  $\hbar\omega$  jest maksymalną energią fononów w danym kryształcie.

Obliczone za pomocą wzoru 5.5.-1 przekroje czynne na absorpcję nierezonansową przy  $\Delta E = 150 \text{ cm}^{-1}$  wynoszą  $\sigma_{NR} = 7.03 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$  dla przejścia  ${}^5I_5 \rightarrow {}^5F_1$  i  $\sigma_{NR} = 1.9 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$  dla przejścia  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5F_5$ .

Podsumowując, zmniejszenie się prawdopodobieństwa przejścia  ${}^5I_5 \rightarrow {}^5F_1$  wraz z odstrojeniem absorbowanego promieniowania od rezonansu odbierane jest przez obserwatora jako zmiana barwy świecenia próbki. Podobny efekt obserwowano w objętościowych próbkach szkła ZBLAN:Ho<sup>3+</sup>[109].





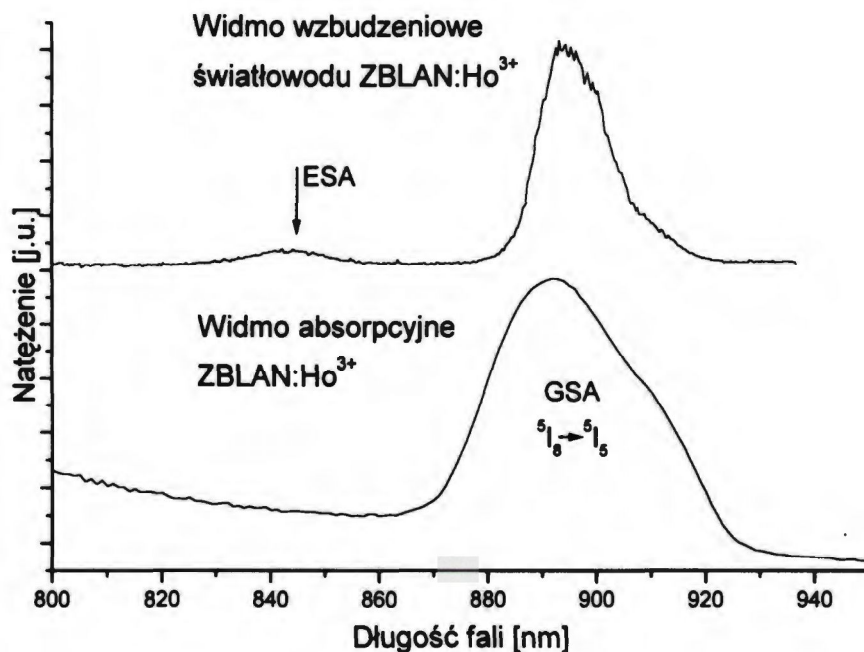
Rysunek 5.5.-19. Schematy energetyczne, konkurencyjnych procesów konwersji wzbudzenia, a) proces odpowiedzialny za emisję zieloną, b) proces odpowiedzialny za emisję żółtą.

### 5.6. Badanie dynamiki konwersji wzbudzenia w światłowodzie ZBLAN domieszkowanym holmem.

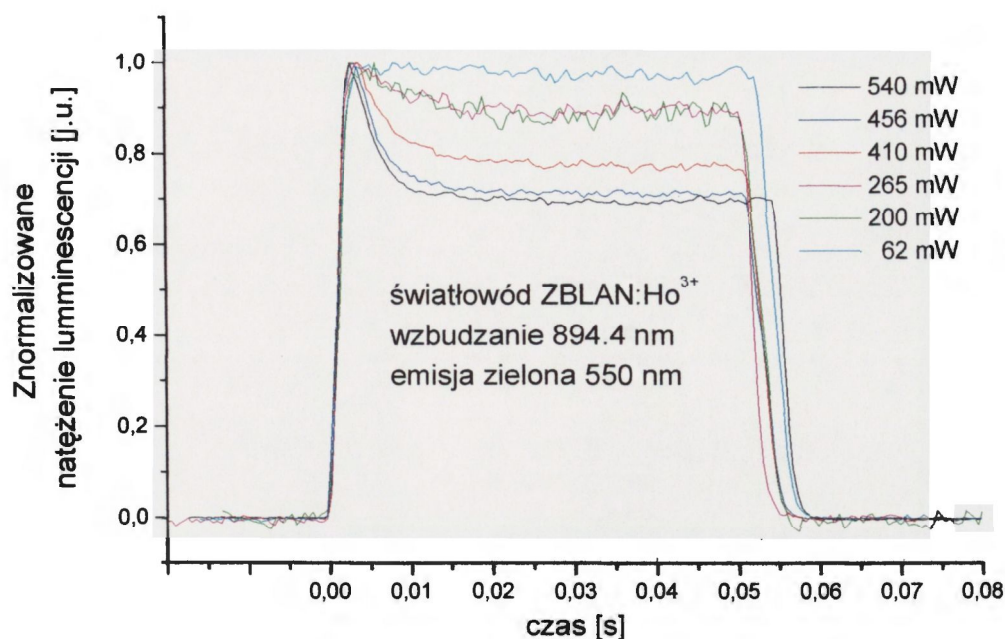
Rysunek 5.6.-1 przedstawia widmo wzbudzeniowe dwupłaszczowego światłowodu ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> wykonane w zakresie długości fali wzbudzenia 800 nm – 950 nm oraz widmo absorpcyjne ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> dla tego samego zakresu długości fali. W widmie wzbudzeniowym zaobserwować można dwie linie, jedną z maksimum dla długości fali 894.4 nm i drugą, znacznie słabszą, z maksimum dla długości fali 845.3 nm.

Wykonano pomiary dynamiki narastania luminescencji dla obu długości fali wzbudzenia. Wyniki pomiarów zostały zaprezentowane na rysunkach 5.6.-2 i 5.6.-3. Porównując oba rysunki widać istotną różnicę w dynamice obu procesów. Analiza przyczyn takiego zachowania się dynamiki konwersji wzbudzenia przedstawiona została w niniejszej

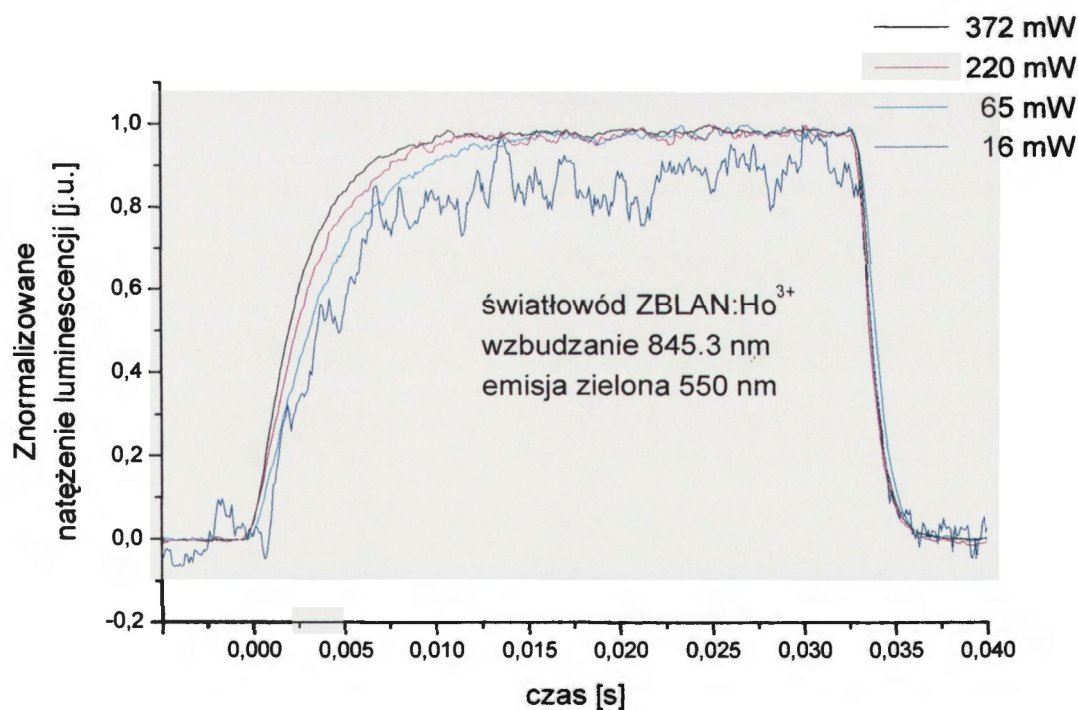
pracy w punkcie 6.3.2 [111]. Proponowany mechanizm konwersji wzbudzenia w zakresie długości fali promieniowania wzbudzającego od 877 nm do 920 nm został wcześniej omówiony i pokazany na schemacie 5.5.-16. Mechanizm konwersji wzbudzenia przy pobudzaniu promieniowaniem o długości fali 845 nm jest omówiony w rozdziale 6.



Rysunek 5.6.-1. Widmo wzbudzeniowe (emisja z poziomu  $^5S_2$ ) i absorpcyjne światłowodu ZBLAN:Ho<sup>3+</sup>.



Rysunek 5.6.-2. Dynamika luminescencji w światłowodzie ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> przy wzbudzaniu falą o długości 894.4 nm dla różnych mocy wzbudzania.



Rysunek 5.6.-3. Dynamika luminescencji w światłowodzie ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> przy wzbudzaniu falą o długości 845.3 nm dla różnych mocy wzbudzania.



## Modelowanie procesów konwersji wzbudzenia.

### 6.1. Wprowadzenie.

W rozdziale przedstawiono metody matematycznego opisu przebiegu procesów konwersji wzbudzenia, w tym zjawiska lawinowego. Stworzenie teoretycznego modelu obserwowanego i scharakteryzowanego eksperymentalnie procesu pozwala, przede wszystkim, na weryfikację proponowanego mechanizmu zjawiska. Poza tym, model pozwala zrozumieć wpływ poszczególnych parametrów spektroskopowych układu na przebieg konwersji wzbudzenia. Istnieją dwie podstawowe metody opisu zmian obsadzenia poziomów energetycznych zaangażowanych w mechanizm konwersji wzbudzenia. Pierwszy z nich to opis za pomocą macierzy gęstości, którego zarys przedstawiono w punkcie 6.2. Drugi, powszechniej stosowany sposób tworzenia modelu teoretycznego, to metoda uśrednionego pola posługująca się równaniami obsadzeń poziomów energetycznych.

### 6.2 Opis zjawiska lawinowego za pomocą macierzy gęstości.

Zmiany w czasie obsadzeń poziomów energetycznych jonów metali ziem rzadkich można opisać za pomocą macierzy gęstości. W roku 1992 Ni [112] zaproponował opis zjawiska lawinowego za pomocą tej metody. Ten sposób matematycznego opisu przejść optycznych w jonach ziem rzadkich stosowany był od dawna, jednak po raz pierwszy użyto go do opisu zjawiska lawinowego.

Zmiany macierzy gęstości w czasie można opisać równaniem zwanym równaniem ruchu macierzy gęstości postaci:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] \quad (6.2.-1)$$

Gdzie  $\rho$  jest macierzą gęstości,  $H$  jest hamiltonianem  $H=H_0 + H_{\text{atom-pole}} + H_{\text{atom-atom}}$ .  $H_0$  jest hamiltonianem nie zaburzonym,  $H_{\text{atom-pole}}$  i  $H_{\text{atom-atom}}$  to hamiltoniany opisujące odpowiednio zaburzenie na skutek oddziaływań atomu z polem krystalicznym oraz zaburzenie na skutek oddziaływań pomiędzy atomami. Dla układu dwupoziomowego, znajdującego się w polu

pompującym o częstotści  $\omega$ , dla którego macierz gęstości ma dwa rzędy i dwie kolumny, równanie ruchu macierzy gęstości można wyrazić poprzez równania na jej elementy :

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = \gamma_2 \rho_{22} - \frac{i}{\hbar} (\rho_{21} H'_{12} - \rho_{12} H'_{21}) \quad (6.2.-2)$$

$$\frac{d\rho_{12}}{dt} = -(\Gamma - i\omega_0) \rho_{12} - \frac{i}{\hbar} (\rho_{22} - \rho_{11}) H'_{12} \quad (6.2.-3)$$

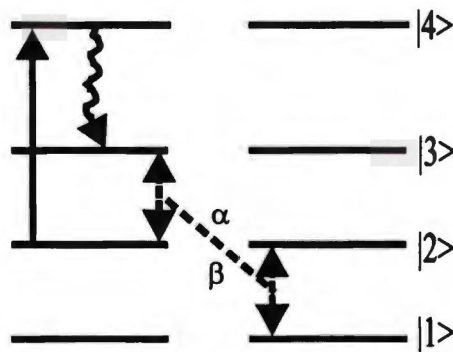
korzystając z zależności  $\rho_{21} = \rho_{12}^*$  oraz  $\rho_{22} = 1 - \rho_{11}$  można uzyskać równania dla pozostałych elementów macierzowych. W równaniach (6.2.-2,-3)  $\gamma_n$  jest prawdopodobieństwem zaniku z poziomu  $n$ , a  $\Gamma$  jest poprzeczną stałą relaksacji (*ang. dephasing rate of the off-diagonal element*).

Elementy diagonalne  $\rho_{11}$  i  $\rho_{22}$  reprezentują obsadzenia poziomów energetycznych. Elementy  $\rho_{12}$  oraz  $\rho_{21}$  nazywane bywają znormalizowanym momentem dipolowym i pozwalają opisać moment dipolowy jako

$$\langle p(t) \rangle = \rho_{12} \mu_{21} + c.c. \quad (6.2.-4)$$

gdzie  $\mu_{21}$  jest elementem macierzowym atomowego momentu dipolowego.

Ten sposób opisu można rozszerzyć na układy wielopoziomowe, w tym układy w których zachodzi zjawisko lawinowe.



Rysunek 6.2.-1 Schemat energetyczny procesu lawinowego opisanego równaniami od (6.2.-5).

Dla procesu przedstawionego na rysunku 6.2.-1 elementy macierzy gęstości będą miały postać [30]:

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho_{11}}{dt} &= \gamma_2\rho_{22} + \gamma_{31}\rho_{33} + \gamma_{41}\rho_{44} - \alpha\rho_{11}\rho_{33} + \beta\rho_{22}^2 - BI(\rho_{11} - \rho_{33}) \\
\frac{d\rho_{22}}{dt} &= -\gamma_2\rho_{22} + \gamma_{32}\rho_{33} + \gamma_{42}\rho_{44} + 2\alpha\rho_{11}\rho_{33} - 2\beta\rho_{22}^2 - iH'_{24}\rho_{42} + iH'_{42}\rho_{24} \\
\frac{d\rho_{33}}{dt} &= -\gamma_3\rho_{33} + \gamma_{43}\rho_{44} - \alpha\rho_{11}\rho_{33} + \beta\rho_{22}^2 + BI(\rho_{11} - \rho_{33}) \\
\frac{d\rho_{44}}{dt} &= -\gamma_4\rho_{44} + iH'_{42}\rho_{24} - iH'_{24}\rho_{42} \\
\frac{d\rho_{24}}{dt} &= (i\omega_{24} - \Gamma_{24})\rho_{24} - iH'_{24}(\rho_{44} - \rho_{22}) \\
\rho_{42} &= \rho_{24}^* \\
\rho_{11} + \rho_{22} + \rho_{33} + \rho_{44} &= 1
\end{aligned} \tag{6.2.-5}$$

Gdzie  $\alpha$  jest współczynnikiem relaksacji skrośnej,  $\beta$  jest współczynnikiem zwrotnej relaksacji skrośnej,  $B$  jest współczynnikiem Einsteina dla absorpcji i emisji wymuszonej,  $I$  jest gęstością mocy wzbudzenia.

Prace nad tak zbudowanym modelem rozwijane są głównie przez amerykański zespół z Uniwersytetu Michigan, który zastosował go do opisu zjawiska lawinowego w  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  [28,29,30].

Model zbudowany w oparciu o równania ruchu macierzy gęstości uwzględnia szereg parametrów pomijanych w opisanej w następnym punkcie metodzie uśrednionego pola takich jak polaryzacja czy stała dielektryczna ośrodka, a przez to lepiej oddaje przebieg zjawiska, szczególnie w pobliżu progu procesu lawinowego. Przewaga metody uśrednionego pola polega jednak na prostocie modelu, do skonstruowania którego niezbędne są jedynie parametry uzyskiwane drogą pomiarów takie jak czasy życia poziomów oraz stałe relaksacji skrośnej.

### 6.3. Budowa modelu w oparciu o metodę uśrednionego pola.

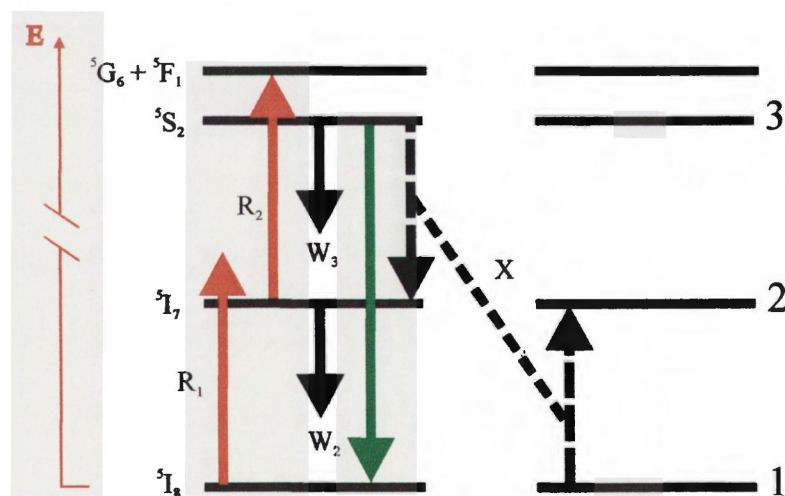
Wraz z pierwszym opisem zjawiska lawinowego [3] zaproponowany został jego matematyczny model stworzony w oparciu o równania obsadzeń poziomów energetycznych, zwany później modelem uśrednionego pola (*ang. mean field approach*). Ten sposób opisu był następnie rozwijany przez kolejnych autorów [33,34]. Spostrzeżenie, że proces lawinowy wykazuje duże podobieństwo do pewnych zjawisk fizycznych będących przejściami



fazowymi drugiego rodzaju (zagadnieniu temu poświęcony jest rozdział 7) dodatkowo uprawomocniło taki sposób konstruowania modelu, ponieważ opis ten jest uniwersalny dla dużej grupy zjawisk nieliniowych i daje dobre wyniki poza obszarem bliskim punktu bifurkacji ( $10^{-4} - 10^{-5}$ ), czyli punktu w którym pojawiają się dwa rozwiązania układu równań dla stanu stacjonarnego, i w którym istotną rolę mogą odgrywać fluktuacje. Model uśrednionego pola stosowany jest obecnie do opisu zjawiska lawinowego przez większość autorów [31, 33, 34, 59] zajmujących się tym zagadnieniem.

### 6.3.1. Zjawisko lawinowe w materiałach domieszkowanych holmem przy wzbudzeniu falą o długości około 580 nm.

Analiza układu poziomów energetycznych jonu holmu oraz wyników eksperymentalnych przedstawionych w punkcie 5.4. pozwoliła zaproponować schemat przebiegu zjawiska lawinowego wzbudzanego falą o długości około 580 nm [56]. Schemat ten został przedstawiony na rysunku 6.3.-1.



Rysunek 6.3.-1. Schemat energetyczny procesu lawinowego w materiałach domieszkowanych  $\text{Ho}^{3+}$  przy wzbudzeniu falą o długości 580 nm.

Proces rozpoczyna się od słabej, nierezonansowej absorpcji ze stanu podstawowego  ${}^5I_8$ , zachodzącej z prawdopodobieństwem  $R_1$ :

$$R_1 = \frac{I\sigma_1}{h\nu} \quad (6.3.-1)$$

gdzie  $I$  jest gęstością mocy promieniowania,  $\sigma_1$  jest przekrojem czynnym na absorpcję ze stanu podstawowego. W wyniku tej absorpcji obsadzony zostaje poziom  $^5I_7$ . Populacja tego poziomu zanika z prawdopodobieństwem  $W_2$ . Kolejny etap procesu, przedstawionego na schemacie, to rezonansowa absorpcja ze stanu wzbudzonego  $^5I_7$  do grupy poziomów  $^5G_6 + ^5F_1$ . Ostatecznie, w wyniku relaksacji niepromienistej obsadzony zostaje poziom  $^5S_2$ . Populacja jonów w stanie  $^5S_2$  zanika z prawdopodobieństwem  $W_3$ , przy czym zanik ten jest częściowo związany z emisją promieniowania o długości fali 550 nm. Jon wzbudzony do poziomu  $^5S_2$  może również, na drodze relaksacji skrośnej, przekazać niepromieniście część energii sąsiadnemu jonowi przechodząc jednocześnie do stanu  $^5I_7$ . Energia przekazana sąsiadnemu jonowi jest wystarczająca by znalazł się on w stanie wzbudzonym  $^5I_7$ . Poziom  $^5I_7$  jest poziomem długożyjącym (metastabilnym) spełniającym rolę rezerwuaru energii.

Stosując metodę uśrednionego pola, procesy przedstawione na rysunku 6.3.-1 można opisać następującymi równaniami obsadzeń poziomów energetycznych:

$$\begin{aligned}\frac{dn_1}{dt} &= -R_1n_1 + W_2n_2 + \beta W_3n_3 - Xn_1n_3 \\ \frac{dn_2}{dt} &= R_1n_1 - (W_2 + R_2)n_2 + (1 - \beta)W_3n_3 + 2Xn_1n_3 \\ \frac{dn_3}{dt} &= R_2n_2 - W_3n_3 - Xn_1n_3 \\ 1 &= n_1 + n_2 + n_3\end{aligned}\tag{6.3.-2}$$

gdzie  $X$  jest współczynnikiem relaksacji skrośnej,  $\beta$  jest współczynnikiem rozgałęzienia zaniku z poziomu  $^5S_2$  wyznaczonym przy założeniu szeregu uproszczeń oraz z uwzględnieniem procesów relaksacji niepromienistej:

$$W = W_R(^5I_7) + W_{NR}(^5I_7) + W_R(^5I_8)\tag{6.3.-3}$$

$$\beta (^5S_2 \rightarrow ^5I_8) = -\frac{W_R(^5I_8)}{W}\tag{6.3.-4}$$

gdzie  $W$  jest całkowitym prawdopodobieństwem zaniku poziomu  $^5S_2$ , czyli odwrotnością eksperymentalnie wyznaczonego czasu życia tego poziomu. Prawdopodobieństwa przejść do poziomów  $^5I_7$  i  $^5I_8$  oszacowane zostały za pomocą przybliżenia Judda-Ofelta. Na podstawie danych literaturowych oraz własnych badań spektroskopowych czterech badanych materiałów zebrano i przedstawiono w tabeli 6.3.-1, występujące w równaniach parametry.

Tabela 6.3.-1. Parametry spektroskopowe badanych materiałów występujące w układzie równań różniczkowych 6.3-2.

	YAG:Ho <sup>3+</sup> 5%	YAP:Ho <sup>3+</sup> 5%	YLF:Ho <sup>3+</sup> 1%	ZBLAN:Ho <sup>3+</sup> 1%
X (ms <sup>-1</sup> )	170	98	5.83	3.12
W <sub>2</sub> ( <sup>5</sup> I <sub>7</sub> )=1/τ <sub>2</sub> (ms <sup>-1</sup> )	0.152	0.116	0.059	0.083
W <sub>3</sub> ( <sup>5</sup> S <sub>2</sub> )=1/τ <sub>3</sub> (ms <sup>-1</sup> )	222	17.24	7.62	2.94
β ( <sup>5</sup> S <sub>2</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )	0.01	0.13	0.02	0.04

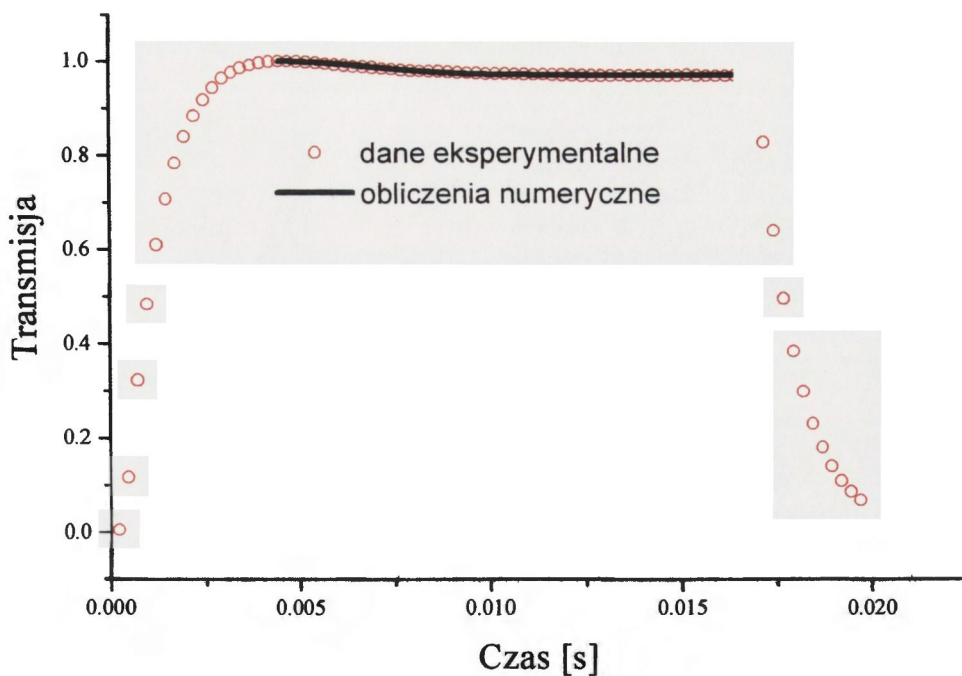
Prawidłowo skonstruowany model powinien pozwolić odtworzyć, charakterystycznie dla każdego badanego materiału, przebiegi dynamiki narastania luminescencji z poziomu <sup>5</sup>S<sub>2</sub>, dynamikę transmisji promieniowania wzbudzającego oraz krzywą zależności natężenia luminescencji z poziomu <sup>5</sup>S<sub>2</sub> od mocy wzbudzania. Krzywe dynamiki odtworzono przyjmując, że natężenie luminescencji z poziomu <sup>5</sup>S<sub>2</sub> jest proporcjonalne do obsadzenia tego poziomu. Dynamika obsadzeń poziomu <sup>5</sup>I<sub>7</sub> oraz <sup>5</sup>I<sub>8</sub> pozwala natomiast obliczyć dynamikę transmisji promieniowania wzbudzającego w badanych materiałach. Na rysunku 6.3.-2 przedstawiono wyniki doświadczalne i wyliczoną numerycznie na podstawie równań (6.3.-2) oraz (6.3.-5) krzywą dynamiki transmisji.

$$T = 1 - (R_1 n_1 + R_2 n_2) \frac{dl}{I} \frac{hc}{\lambda} \quad (6.3.-5)$$

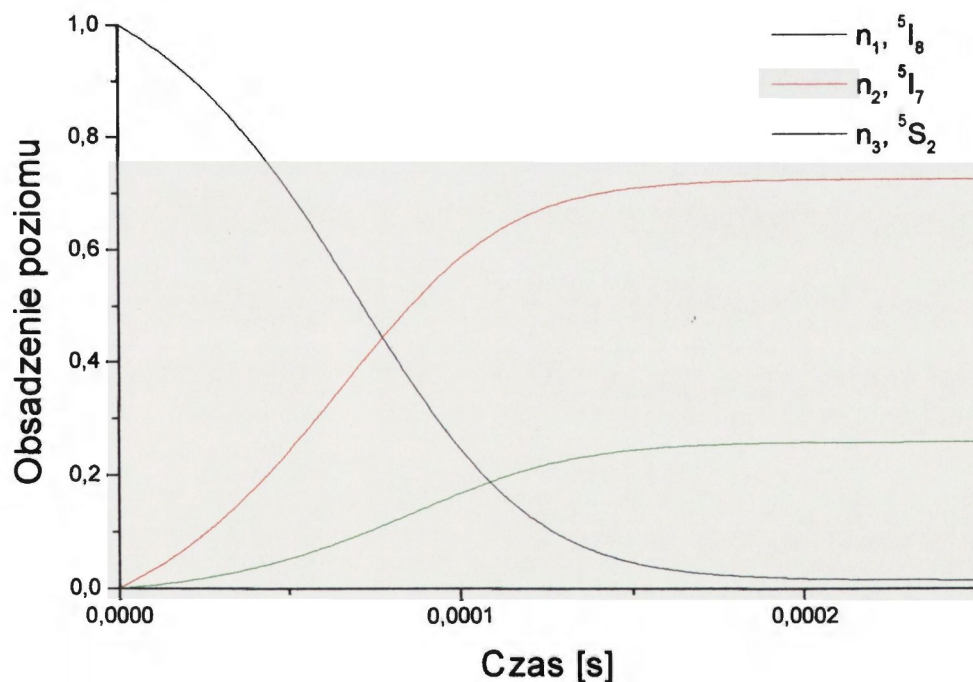
Na rysunku 6.3.-2 widać stosunkowo powolne narastanie transmisji. Spowodowane jest ono niedoskonałością modulacji promieniowania wzbudzającego, którego impuls znacznie odbiegał od przebiegu prostokątnego.

Na rysunku 6.3.-3 przedstawiono krzywe dynamiki obsadzeń wszystkich trzech, biorących udział w procesie lawinowym, poziomów energetycznych dla mocy wzbudzania odpowiadającej punktowi ponad progiem procesu lawinowego.





Rysunek 6.3.-2. Eksperymentalna i teoretyczna krzywa dynamiki transmisji promieniowania wzbudającego w kryształach YAP:Ho<sup>3+</sup> w trakcie procesu lawinowego.



Rysunek 6.3.-3. Dynamika obsadzeń poziomów energetycznych biorących udział w procesie lawinowym na przykładzie YAP:Ho<sup>3+</sup> dla punktu wzbudzenia ponad progami.

Zgodność krzywych dynamiki narastania luminescencji, otrzymanych z numerycznego rozwiązania układu równań różniczkowych (6.3.-2), z krzywymi doświadczalnymi osiągnięto zmieniając stosunek prawdopodobieństwa absorpcji ze stanu wzbudzonego do prawdopodobieństwa absorpcji ze stanu podstawowego;  $R_2/R_1$ . Wyniki dopasowania przedstawiono w sposób graficzny na rysunkach 6.3.-4, 6.3.-5, 6.3.-6 i 6.3.-7 dla krzywych przed progiem, w okolicach progu i ponad progiem procesu lawinowego. Wyznaczoną wartość stosunku  $R_2/R_1$  przedstawiono w tabeli 6.3.-2.

Tabela 6.3.-2 Stosunek prawdopodobieństwa absorpcji ze stanu wzbudzonego do prawdopodobieństwa absorpcji ze stanu podstawowego określony na podstawie analizy teoretycznej.

	YAG:Ho <sup>3+</sup> 5%	YAP:Ho <sup>3+</sup> 5%	YLF:Ho <sup>3+</sup> 1%	ZBLAN:Ho <sup>3+</sup> 1%
$R_2/R_1$	22	100	100	33

Układ równań (6.3.-2) można rozwiązać analitycznie dla stanu stacjonarnego. W stanie stacjonarnym nie zmienia się populacja poziomów energetycznych w czasie, tak więc:

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 \quad (6.3.-6)$$

Równania przybierają więc postać:

$$\begin{aligned} 0 &= -R_1 n_1 + W_2 n_2 + \beta W_3 n_3 - X n_1 n_3 \\ 0 &= R_1 n_1 - (W_2 + R_2) n_2 + (1 - \beta) W_3 n_3 + 2X n_1 n_3 \\ 0 &= R_2 n_2 - W_3 n_3 - X n_1 n_3 \\ 1 &= n_1 + n_2 + n_3 \end{aligned} \quad (6.3.-7)$$

Analityczne rozwiązanie tego układu równań opisujące obsadzenie poziomu <sup>5</sup>S<sub>2</sub> w stanie stacjonarnym w funkcji natężenia promieniowania wzbudzającego prezentuje wzór (6.3.-8).

$$\begin{aligned} n_3 = & -0.5(W_3 W_2 + W_3 \beta R_2 + W_3 R_1 + R_1 R_2 + W_2 X - X R_2 - (2W_3^2 W_2 R_1 + W_3^2 R_1^2 + R_1^2 R_2^2 + W_2^2 X^2 + \\ & + X R_2^2 + W_3^2 \beta^2 R_2^2 + 2W_3 R_1^2 + 2W_3^2 \beta R_2 R_1 + 2W_3 \beta R_2^2 R_1 + W_3^2 W_2^2 + 2W_3^2 W_2 \beta R_2 + 2W_3 W_2 R_1 R_2 + \\ & + 2W_3 W_2^2 X - 2W_3 W_2 X R_2 + 4R_1 R_2 W_3 X \beta + 2W_3 \beta R_2 W_2 X - 2W_3 \beta R_2^2 X + 2W_3 R_1 W_2 X + 2W_3 R_1 X R_2 + \\ & - 2R_1 R_2 W_2 X + 2R_1 R_2^2 X - 2W_2 X^2 R_2)^{-1/2} / (X(W_3 + W_3 \beta - W_2 + R_2)) \end{aligned} \quad (6.3.-8)$$

Korzystając z zależności prawdopodobieństwa przejścia absorpcyjnego  $R$  od gęstości mocy promieniowania wyrażonej wzorem (6.3.-1) można z równania (6.3.-8) wyliczyć obsadzenie poziomu  $n_3$  dla różnych gęstości mocy wzbudzenia. Ponieważ intensywność luminescencji z poziomu  $n_3$  jest wprost proporcjonalna do jego obsadzenia, uzyskana dzięki wzorowi (6.3.-8) krzywa  $n_3(I)$  powinna odzwierciedlać swym kształtem eksperymentalnie wyznaczoną krzywą zależności natężenia luminescencji z poziomu  $^5S_2$  od mocy promieniowania wzbudzającego. Wyliczone teoretycznie krzywe zostały porównane z danymi eksperymentalnymi na rysunkach 6.3.-8, 6.3.-9, 6.3.-10 i 6.3.-11.

Przy opisie zjawiska lawinowego często, jako jeden z warunków jego występowania, podaje się w literaturze przewagę prawdopodobieństwa absorpcji ze stanu wzbudzonego nad prawdopodobieństwem absorpcji ze stanu podstawowego:  $R_2 \gg R_1$ . Posługując się rozwiązaniem stacjonarnym układu równań (6.3.-2) można prześledzić zmiany w zachowaniu układu przy zmianie stosunku  $R_2/R_1$ . Na rysunku (6.3.-12) przedstawiono zależność  $n_3(I)$  dla wartości  $R_2/R_1$  w granicach od 1000 do 1. Jak widać wraz ze zmniejszaniem się wartości  $R_2/R_1$  maleje nachylenie krzywej w okolicach progów i dla  $R_2/R_1=1$  nie można już dostrzec punktu przegięcia krzywej  $n_3(I)$ .

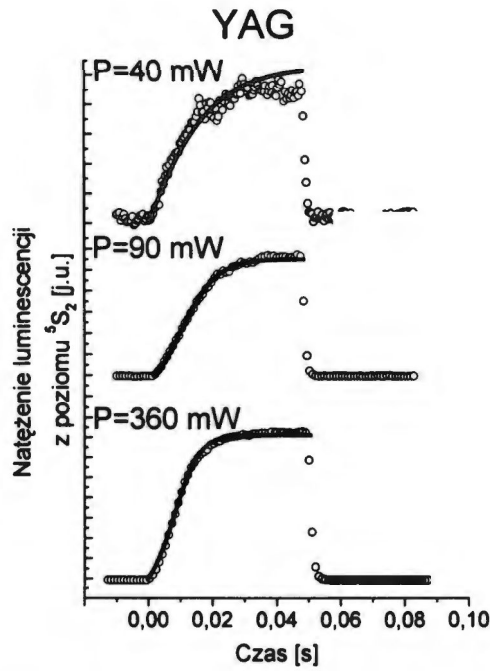
Dzięki zaproponowanemu modelowi można również prześledzić wpływ prawdopodobieństwa relaksacji skośnej  $X$  na przebieg procesu lawinowego. Rysunek 6.3.-13 przedstawia rodzinę krzywych  $n_3(I)$  wykreślonych dla różnych wartości współczynnika relaksacji skośnej  $X$ . Widać na nim, że nachylenie krzywej w okolicach progów maleje wraz ze zmniejszaniem się prawdopodobieństwa relaksacji skośnej tak, że dla małych wartości  $X$  nie można już dostrzec punktu przegięcia krzywej. Ponieważ współczynnik relaksacji skośnej zmienia się, w przybliżeniu, liniowo z koncentracją domieszki wnioskować można, że zjawisko lawinowe będzie wydajniejsze w materiałach o wysokiej koncentracji jonów aktywnych, natomiast w materiałach o bardzo małej koncentracji domieszki może w ogóle nie zaistnieć.

Podsumowując, zmieniając rodzaj matrycy można wpływać na wielkość stosunku  $R_2/R_1$  i prawdopodobieństwa relaksacji skośnej  $X$ , a co za tym idzie na przebieg procesu lawinowego. Podobnie można wpływać na przebieg procesu lawinowego zmieniając koncentrację jonów aktywnych w danej matrycy, a co za tym idzie zmieniając prawdopodobieństwo relaksacji skośnej  $X$  oraz czasy życia poziomów energetycznych, przy czym wraz ze wzrostem koncentracji jonów aktywnych wzrastać będzie, na skutek zmniejszania się średniej odległości między jonami, prawdopodobieństwo relaksacji skośnej,

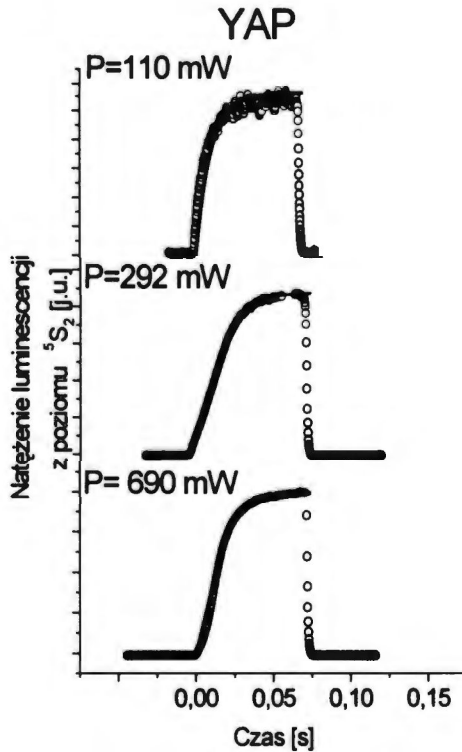


maleć natomiast będą, ze względu na zwiększające się wraz z koncentracją prawdopodobieństwo zaników bezpromienistych, czasy życia poziomów energetycznych..

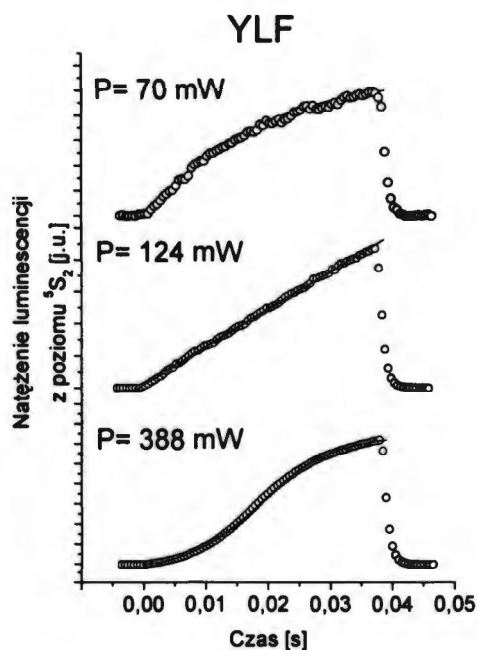
Zastosowanie modelu teoretycznego pozwoliło więc, udowodnić jedną z podstawowych tez pracy postawioną we wstępie.



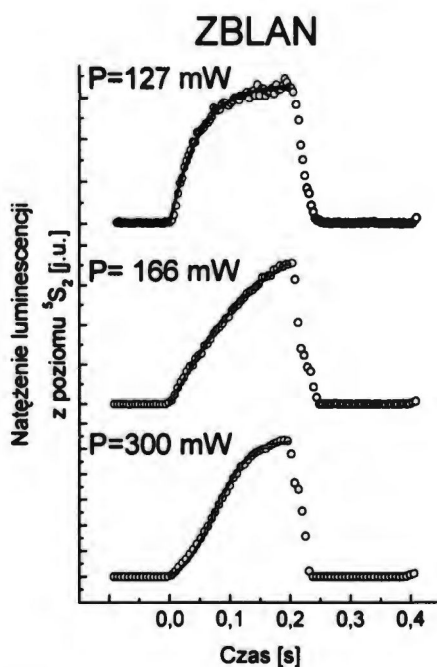
Rysunek 6.3.-4. Porównanie otrzymanych eksperymentalnie krzywych narastania luminescencji (punkty pomiarowe) z krzywymi będącymi wynikiem obliczeń numerycznych (linia ciągła) dla YAG:5% Ho<sup>3+</sup>.



Rysunek 6.3.-5. Porównanie otrzymanych eksperymentalnie krzywych narastania luminescencji (punkty pomiarowe) z krzywymi będącymi wynikiem obliczeń numerycznych (linia ciągła) dla YAP:5% Ho<sup>3+</sup>.

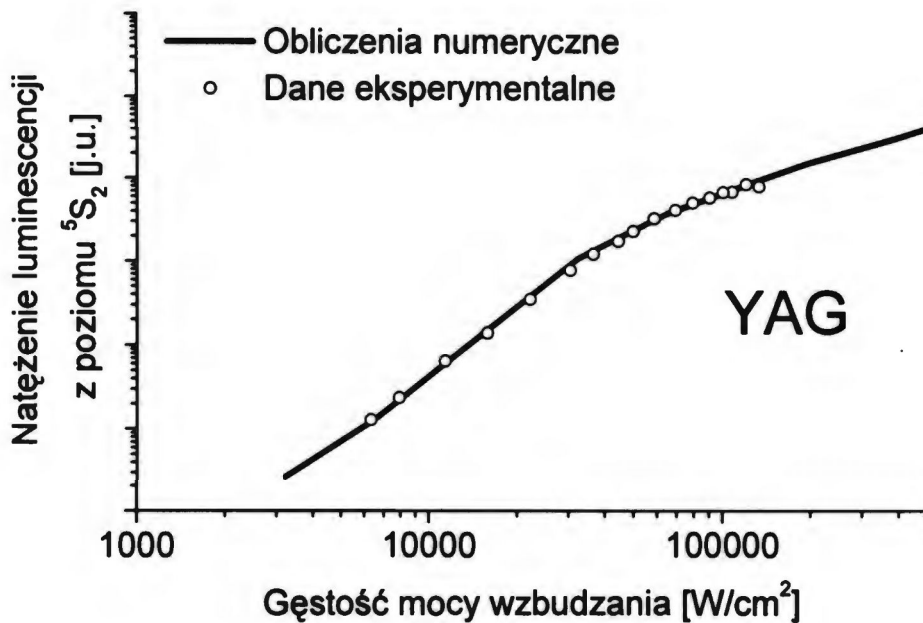


Rysunek 6.3.-6. Porównanie otrzymanych eksperymentalnie krzywych narastania luminescencji (punkty pomiarowe) z krzywymi będącymi wynikiem obliczeń numerycznych (linia ciągła) dla YLF:1% Ho<sup>3</sup>

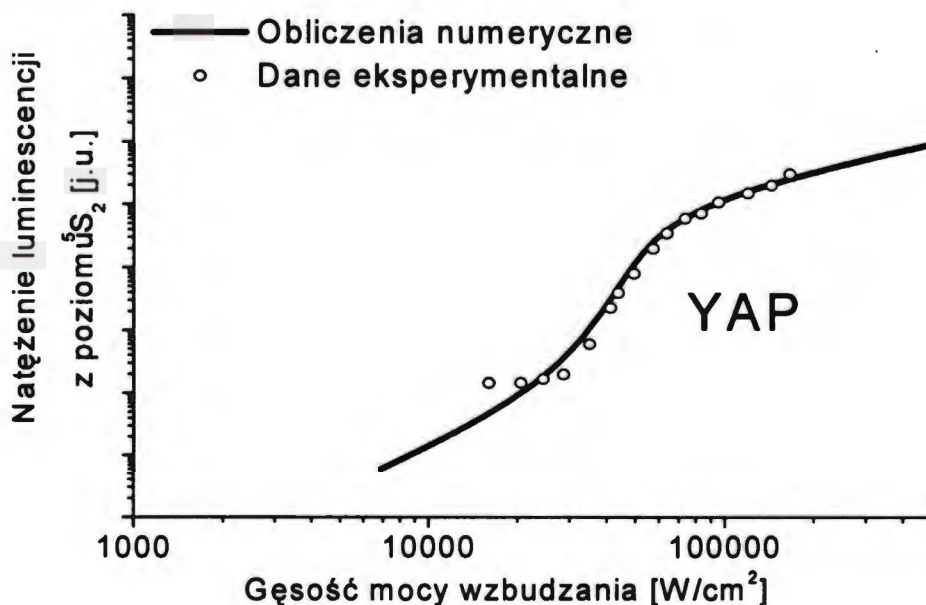


Rysunek 6.3.-7. Porównanie otrzymanych eksperymentalnie krzywych narastania luminescencji (punkty pomiarowe) z krzywymi będącymi wynikiem obliczeń numerycznych (linia ciągła) dla ZBLAN:1% Ho<sup>3+</sup>.

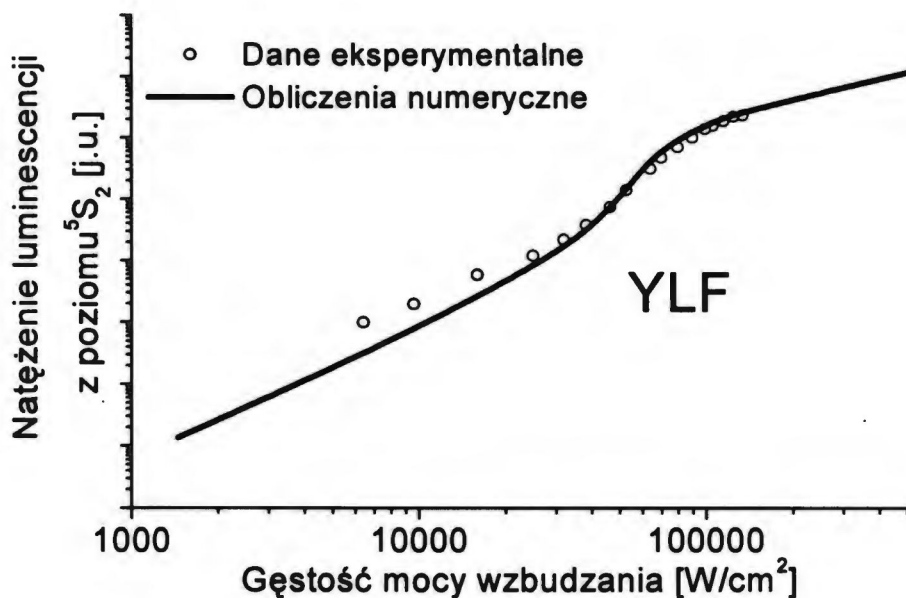




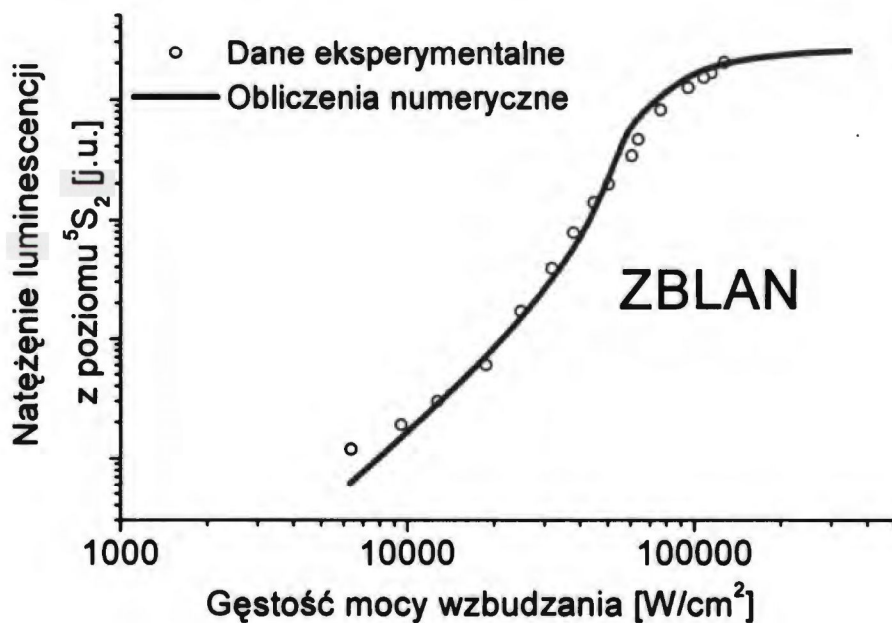
Rysunek 6.3.-8. Porównanie krzywej zależności natężenia luminescencji z poziomu  ${}^5S_2$  od mocy promieniowania wzbudzającego z krzywą będącą wynikiem stacjonarnego rozwiązania układu równań obsadzeń poziomów energetycznych dla YAG: 5%  $\text{Ho}^{3+}$ .



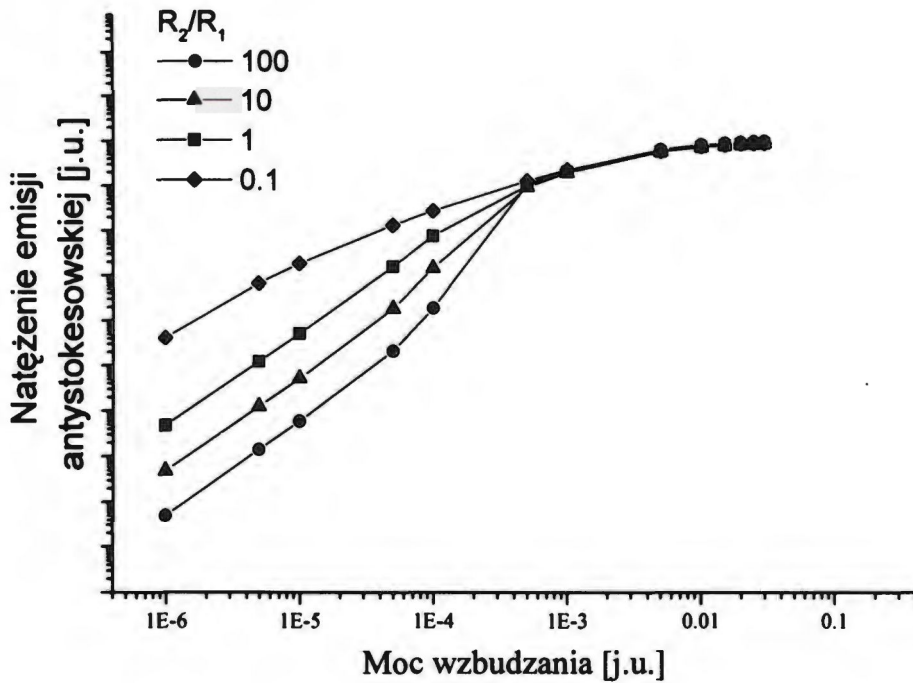
Rysunek 6.3.-9. Porównanie krzywej zależności natężenia luminescencji z poziomu  ${}^5S_2$  od mocy promieniowania wzbudzającego z krzywą będącą wynikiem stacjonarnego rozwiązania układu równań obsadzeń poziomów energetycznych dla YAP: 5%  $\text{Ho}^{3+}$ .



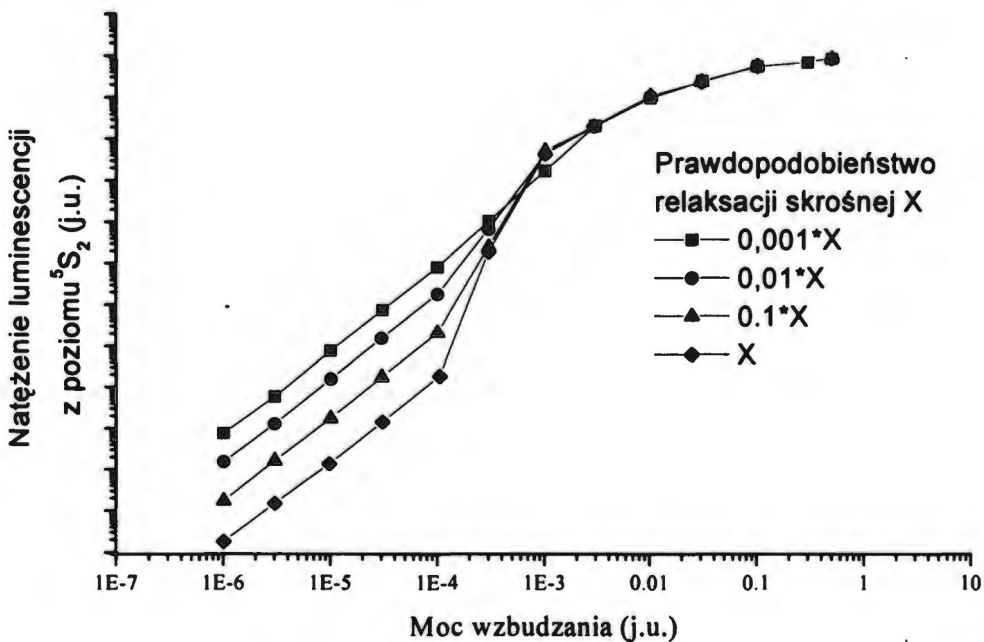
Rysunek 6.3.-10. Porównanie krzywej zależności natężenia luminescencji z poziomu  ${}^5S_2$  od mocy promieniowania wzbudzającego z krzywą będącą wynikiem stacjonarnego rozwiązania układu równań obsadzeń poziomów energetycznych dla YLF: 1%  $\text{Ho}^{3+}$ .



Rysunek 6.3.-11. Porównanie krzywej zależności natężenia luminescencji z poziomu  ${}^5S_2$  od mocy promieniowania wzbudzającego z krzywą będącą wynikiem stacjonarnego rozwiązania układu równań obsadzeń poziomów energetycznych dla ZBLAN: 1%  $\text{Ho}^{3+}$ .



Rysunek 6.3.-12. Zmiany kształtu krzywej zależności natężenia emisji anti-stokesowskiej od mocy promieniowania wzbudzającego dla różnych wartości stosunku  $R_2/R_1$ .



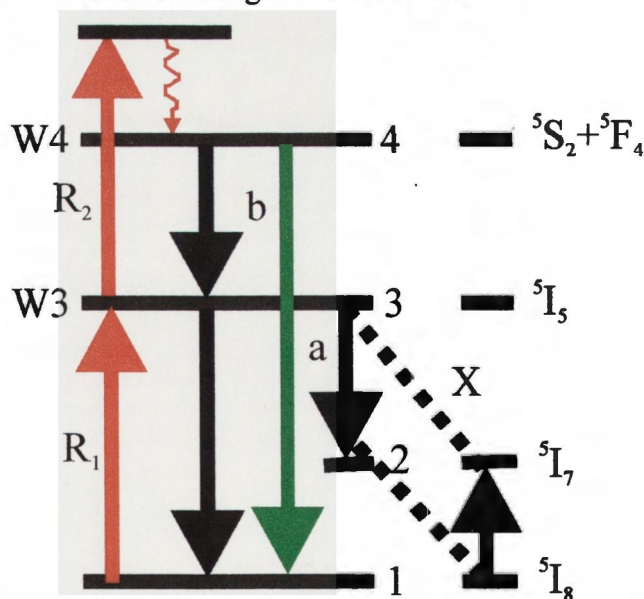
Rysunek 6.3.-13. Rodzina zależności natężenia emisji anti-stokesowskiej od mocy wzbudzenia dla różnych wartości prawdopodobieństwa relaksacji skośnej.



### 6.3.2. Modelowanie konwersji wzbudzenia we włóknie ZBLAN przy wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 890 nm.

Wykorzystując metodę uśrednionego pola można także zinterpretować i opisać, przedstawione w rozdziale 5, interesujące wyniki pomiarów dynamiki narastania luminescencji we włóknie ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> przy wzbudzeniu falą o długości 894 nm i 845 nm [111]. Wyniki pomiarów oraz analiza układu poziomów energetycznych pozwoliły zaproponować schemat energetyczny (rysunek 6.3.-14) procesu odpowiedzialnego za konwersję wzbudzenia charakteryzującą się skomplikowaną dynamiką narastania luminescencji przedstawioną na rysunku 6.3.-15.

Pierwszym etapem procesu przedstawionego na rysunku (6.3.-14) jest rezonansowa absorpcja ze stanu podstawowego  $^5I_8$  ( $n_1$ ) do stanu wzbudzonego  $^5I_5$  ( $n_3$ ). Znajdujący się w stanie wzbudzonym jon może zaabsorbować rezonansowo kolejny kwant promieniowania przechodząc do stanu  $^5F_1$ , bądź ulec relaksacji skrośnej z prawdopodobieństwem  $X$ . W wyniku zaniku niepromienistego jon Ho<sup>3+</sup>, wzbudzony do stanu  $^5F_1$ , przechodzi do stanu  $^5S_2$  ( $n_4$ ). Obsadzenie poziomu  $^5S_2$  zanika z prawdopodobieństwem  $W_4$ . Charakterystyczny kształt krzywej narastania luminescencji związany jest z dodatkową nieliniowością wprowadzaną przez oddziaływanie międzyjonowe. Relaksacja skrośna powoduje dodatkową depopulację poziomów  $n_3$  i  $n_1$  zwiększając jednocześnie obsadzenie, stosunkowo długożyjącego, poziomu  $^5I_7$  ( $n_2$ ), który nie bierze bezpośredniego udziału w procesie konwersji wzbudzenia związanym z emisją promieniowania o długości fali 550 nm.



Rysunek 6.3.-14. Schemat energetyczny mechanizmu konwersji wzbudzenia w szkło ZBLAN domieszkowanym jonami holmu przy wzbudzeniu falą o długości 894,4 nm.

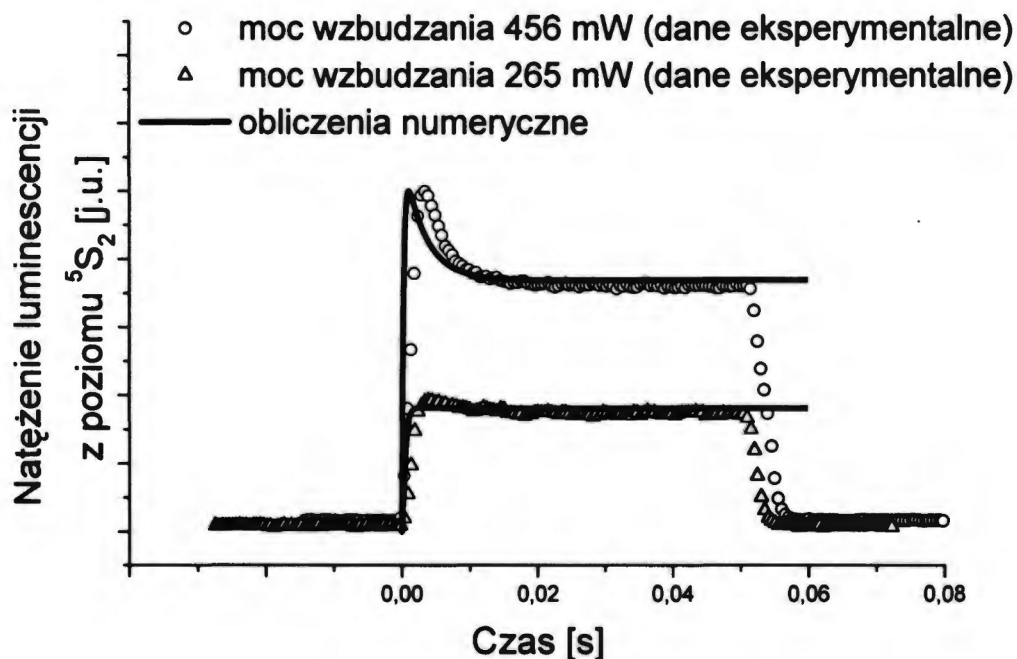
Stosując metodę opisaną w punkcie 6.3.1. można przedstawiony proces opisać za pomocą równań obsadzeń poziomów energetycznych postaci:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_1}{dt} &= -n_1 R_1 + a W_4 n_4 + W_3 n_3 + W_2 n_2 - X n_1 n_3 \\
 \frac{dn_2}{dt} &= 2 X n_1 n_3 - W_2 n_2 \\
 \frac{dn_3}{dt} &= -n_3 R_3 + n_1 R_1 + b W_4 n_4 - W_3 n_3 - X n_1 n_3 \\
 \frac{dn_4}{dt} &= n_3 R_3 - W_4 n_4 \\
 n_1 + n_2 + n_3 + n_4 &= 1
 \end{aligned}
 \tag{6.3.-9}$$

Numeryczne rozwiązanie układu równań różniczkowych (6.3.-9) pozwala wykreślić krzywe narastania luminescencji z poziomu  $n_4$ . Dane te zostały porównane z danymi eksperymentalnymi na rysunku 6.3.-15. Jak widać, charakterystyczne maksimum na początku krzywej narastania zanika przy mniejszych mocach wzbudzenia. Pozwala to wytłumaczyć brak maksimum przy wzbudzaniu falą o długości 845 nm. W tym przypadku następuje odstrojenie od rezonansu zarówno absorpcji ze stanu podstawowego jak i absorpcji ze stanu wzbudzonego, przez co oba te procesy stają się znacznie mniej wydajne. Obserwowane zielone świecenie jest przy tej długości fali wzbudzenia znacznie słabsze od świecenia przy wzbudzaniu falą o długości 894 nm. Prawdopodobieństwo absorpcji dane jest wzorem (6.3.-1). Jak widać, prawdopodobieństwo to zmienia się wprost proporcjonalnie do przekroju czynnego na absorpcję. Wraz z odstrojeniem od rezonansu gwałtownie maleją przekroje czynne na absorpcję, a tym samym prawdopodobieństwa absorpcji  $R_1$  i  $R_2$ . W wypadku wzbudzenia promieniowaniem o długości fali 845 nm obserwujemy więc sytuację analogiczną jak przy wzbudzaniu falą o długości 894 nm dla małych jego mocy. Wartości parametrów dla układu równań (6.3.-7) dla przypadku wzbudzenia 894 nm zebrano w tabeli (6.3.-2).

Tabela 6.3.-2. Wartości parametrów do układu równań różniczkowych (6.3.-9) opisujących dynamikę obsadzeń poziomów energetycznych w światłowodzie ZBLAN:Ho<sup>3</sup>.

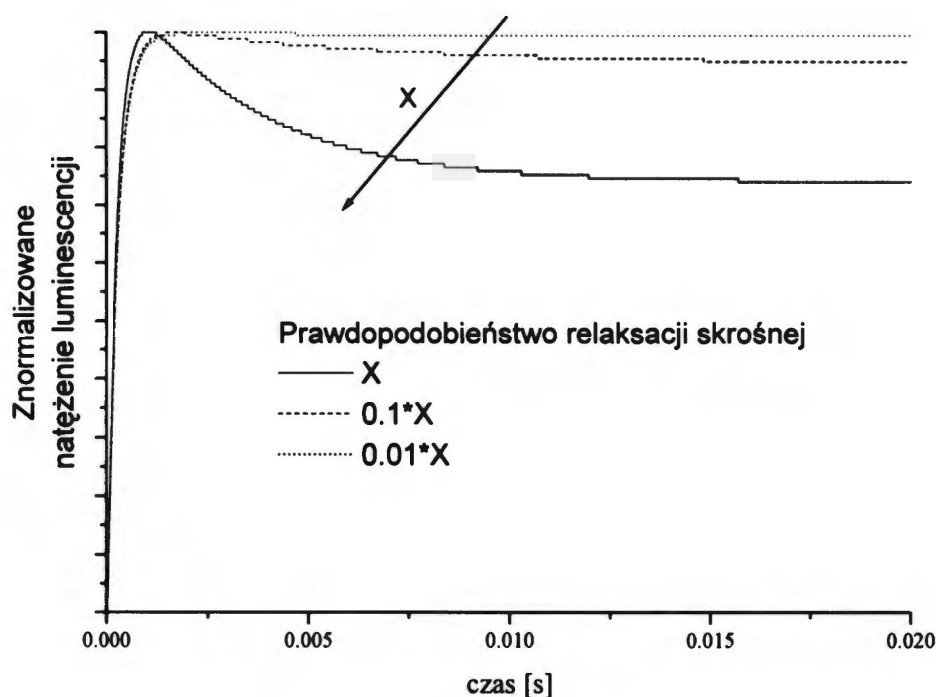
$W_2(^5I_7)[\text{ms}^{-1}]$	$W_3(^5I_5)[\text{ms}^{-1}]$	$W_4(^5S_2)[\text{ms}^{-1}]$	a	b	X [ $\text{ms}^{-1}$ ]	$R_2/R_1$
0.15	3.85	2.94	0.975	0.0251	1	$10^{-2}$



Rysunek 6.3.-15. Doświadczalna i teoretyczna zależność natężenia luminescencji antystokesowskiej we włóknie ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> wzbudzonym promieniowaniem o długości fali 894.4 nm.

Podobnie jak w przypadku zjawiska lawinowego, także w tym przypadku model zbudowany w oparciu o równania obsadzeń poziomów energetycznych pozwala prześledzić wpływ wielkości prawdopodobieństwa relaksacji skośnej  $X$  na dynamikę konwersji wzbudzenia. Wyniki obliczeń numerycznych przedstawione zostały na rysunku 6.3.16. Jak widać z rysunku charakterystyczne maksimum zanika wraz ze zmniejszaniem się prawdopodobieństwa relaksacji skośnej. Pozwala to wnioskować o zaniku obserwowanego maksimum wraz ze zmniejszaniem się koncentracji jonów aktywnych zgodnie z zależnością przedstawioną na rysunku 5.3.-7.





Rysunek 6.3.-16. Dynamika luminescencji z poziomu  $^5S_2$  obliczona dla różnych wartości prawdopodobieństwa relaksacji skośnej X we włóknie ZBLAN:Ho $^{3+}$ .

#### 6.4. Podsumowanie.

Przyjęty przez autora sposób teoretycznego opisu zjawisk konwersji wzbudzenia, ze szczególnym uwzględnieniem procesu lawinowego, pozwolił w oparciu o znajomość właściwości spektroskopowych badanych materiałów, na zweryfikowanie proponowanych mechanizmów konwersji wzbudzenia. Numeryczne rozwiązania układów równań pozwoliły odtworzyć charakterystyczne dla każdego materiału przebiegi krzywych dynamiki luminescencji, a w wypadku zjawiska lawinowego także zależności natężenia luminescencji od gęstości mocy wzbudzenia. Uzyskano zadowalającą zgodność pomiędzy punktami eksperymentalnymi, a wyliczonymi numerycznie krzywymi. Zgodność ta pozwala wnioskować o prawidłowości przedstawionych mechanizmów badanych procesów.

Modele teoretyczne pozwoliły ponadto na prześledzenie zmian w przebiegu obserwowanych zjawisk wraz ze zmianami takich parametrów jak stosunek prawdopodobieństw absorpcji  $R_2/R_1$  oraz prawdopodobieństwo relaksacji skośnej X. Ponieważ parametry te zależą od rodzaju matrycy, a prawdopodobieństwo relaksacji skośnej zależy także od koncentracji jonów aktywnych, można na podstawie

przedstawionych modeli teoretycznych wnioskować o wpływie rodzaju matrycy i koncentracji jonów aktywnych na przedstawione zjawiska.

## Proces lawinowy – analogie do innych zjawisk nieliniowych

W przyrodzie dostrzec można szereg procesów, których przebieg, obrazowany krzywymi przedstawiającymi zmiany parametrów opisujących stan układu w funkcji parametrów kontrolnych, do złudzenia przypomina krzywe charakterystyczne dla procesu lawinowego. Podobnie, teoretyczny opis tych zjawisk, dokonywany za pomocą układów równań różniczkowych wydaje bardzo podobny do opisu dynamiki obsadzeń poziomów energetycznych. Podobieństwa te nie są przypadkowe. W rozdziale tym autor zamierza jedynie zarysować bogactwo zagadnień związanych z metodami opisu zjawisk nieliniowych.

S. Guy [113,114] zauważywszy analogię pomiędzy zjawiskiem lawinowym a przejściami fazowymi drugiego rodzaju zaproponował zastosowanie do opisu zjawiska lawinowego teorii opisującej przejścia fazowe. Klasyfikację przejść fazowych wprowadził jako pierwszy Ehrenfest, według niej przejście jest  $n$ -tego rodzaju jeżeli wszystkie do  $(n-1)$  pochodne temperaturowe potencjału Gibbsa są ciągłe, a  $n$ -ta pochodna ma w punkcie przemiany nieciągłość. Typowymi przejściami fazowymi drugiego rodzaju są, na przykład, przejścia ferromagnetyk-paramagnetyk w temperaturze Curie lub nadprzewodnik-przewodnik. Odmienne podejście do zagadnienia przejść fazowych zaproponował Landau. Założył on, że dla przejść fazowych można znaleźć wielkość zwaną parametrem porządku. Mała zmiana parametru porządku może powodować zmianę jakościową układu - zwaną przejściem fazowym. Funkcja termodynamiczna może być, w pobliżu przejścia fazowego, rozłożona na szereg potęgowy względem parametru porządku  $\eta$  w sposób następujący:

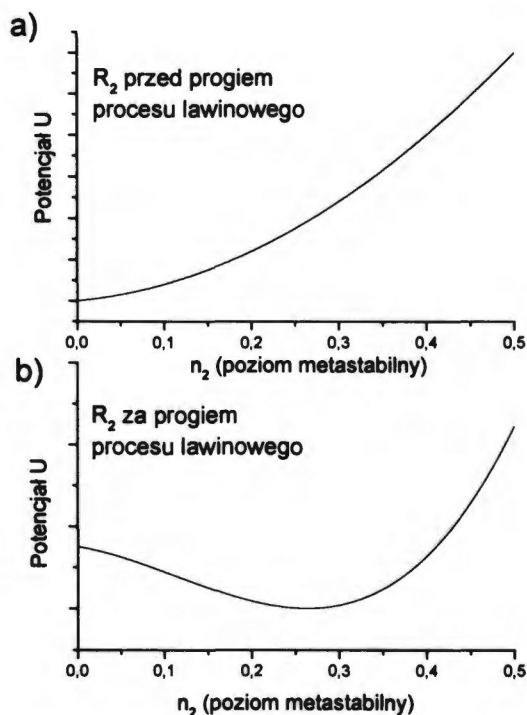
$$U(\eta) = U(0) + [(\partial U / \partial \eta)(0)]\eta + \dots \quad (7.1.-1)$$

W stanie równowagi:

$$\partial U / \partial \eta(0) = 0 \quad (7.1.-2)$$

We wspomnianych wcześniej pracach S. Guy jako parametr porządku przyjęto obsadzenie poziomu metastabilnego  $n_2$ . Funkcję potencjalną  $U(n_2)$  można zdefiniować poprzez siłę  $\varphi(n_2) = -dU/dn_2$  przy czym  $dn_2/dt = \varphi(n_2)$ . Na rysunku 7.1.-1 pokazano zmiany potencjału  $U$  w funkcji parametru porządku  $n_2$  dla trzech wybranych wartości parametru kontrolnego  $R_2$  czyli prawdopodobieństwa absorpcji ze stanu wzbudzonego. Przedstawione na rysunku dwa różne sposoby zachowania się potencjału odpowiadają dwóm różnym fazom w teorii Landaua.





Rysunek 7.-1. Krzywe potencjału U wyliczone dla dwóch wartości parametru kontrolnego  $R_2$ , a) przed progiem, b) za progiem.

Opis przejść fazowych zaproponowany przez Landaua mieści się w znacznie szerszej teorii zwanej teorią katastrof. Teoria katastrof jest jedną z metod opisu i badania powszechnie występujących w przyrodzie zjawisk nieliniowych. Używając teorii katastrof można opisać tak odległe od siebie zjawiska jak bicie serca, zmiany pola magnetycznego ziemi, chemiczne reakcje oscylacyjne czy łamanie linijki. We wszystkich tych układach występują katastrofy, czyli zjawiska polegające na utracie stabilności przez stabilny poprzednio stan układu, po której następuje szybkie przejście do innego stanu układu, stabilnego w nowych warunkach. Opisany układem równań różniczkowych proces lawinowy jest układem, do którego można zastosować metody badawcze teorii katastrof.

Podstawową kwestią jest sklasyfikowanie opisujących zjawisko równań zgodnie z podziałem przyjętym w teorii katastrof i tym samym wybór programu badań tych równań. Układy opisujące dynamikę zmiennych stanu nazywa się układami dynamicznymi. Układ równań (6.3.-2) opisuje dynamikę zmian obsadzeń poziomów energetycznych, jest więc układem dynamicznym. W zależności od tego czy funkcja opisująca dynamikę zmian zależy, czy nie zależy, od czasu rozróżnia się odpowiednio układy nieautonomiczne i autonomiczne:

$$\frac{d\psi_i}{dt} = f_i(\psi, c, t) \quad \text{układ dynamiczny nieautonomiczny}$$

$$\frac{d\psi_i}{dt} = f_i(\psi, c) \quad \text{układ dynamiczny autonomiczny}$$

gdzie:

$i=(1,2,\dots,n)$ ,  $\Psi_i$  - zmienna stanu,  $\Psi=(\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n)$ ,  $c=(c_1, c_2, c_3, \dots, c_n)$  –parametry kontrolne.

Gdy wszystkie siły  $f_i$  są potencjalne, czyli gdy można zapisać:

$$\frac{\partial U(\psi, c)}{\partial \psi_i} = -f_i \quad (7.1.-3)$$

gdzie  $U$  jest tzw. funkcją potencjalną układ staje się układem gradientowym.

Aby układ równań można było zapisać w postaci gradientowej warunkiem koniecznym i wystarczającym jest spełnienie równania:

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_j} = \frac{\partial F_j}{\partial x_i} \quad (7.1.-4)$$

Równanie to nie jest spełnione dla układu równań opisujących zjawisko lawinowe, dlatego układ ten jest układem niegradientowym.

Katastrofy dla których spełniony jest warunek:

$$\frac{d\psi_i}{dt} = 0 \quad (7.1.-5)$$

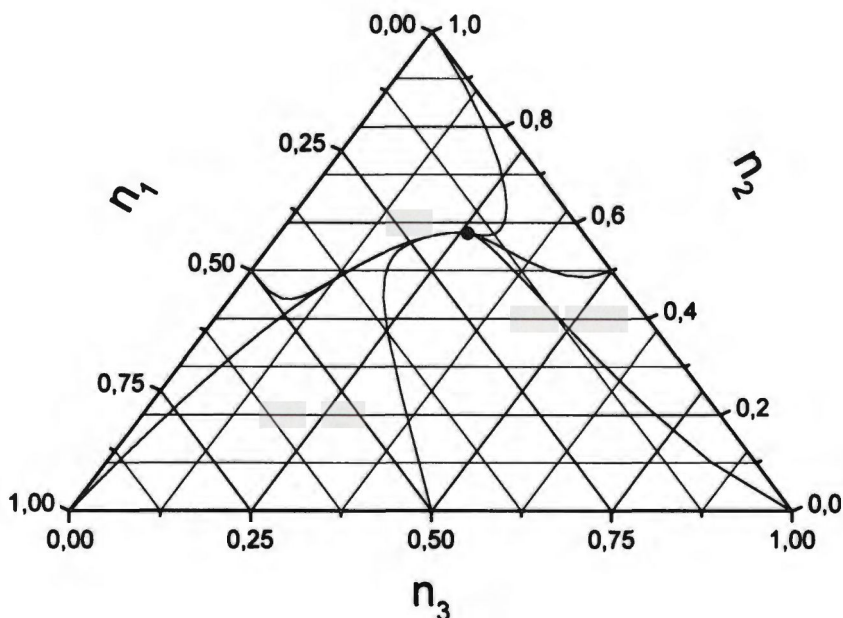
nazywa się katastrofami statycznymi, gdy warunek ten nie jest spełniony mamy do czynienia z katastrofą dynamiczną. Ponieważ w układzie równań opisującym zjawisko lawinowe istnieje nieliniowa zależność położenia stanów stacjonarnych układu od parametru kontrolnego jakim jest gęstość mocy wzbudzenia, warunek powyższy jest spełniony i mamy do czynienia z katastrofą statyczną.

W stanie stacjonarnym dynamicznego układu autonomicznego spełniony jest warunek:

$$\frac{d\psi_i}{dt} = f_i(\psi, c) = 0 \quad (7.1.-6)$$

a więc badanie stanów stacjonarnych sprowadza się do badania miejsc zerowych funkcji  $f_i$  w zależności od zmian parametru kontrolnego. Badanie wpływu zmian parametrów kontrolnych funkcji  $c$  na własności zbioru rozwiązań jest przedmiotem teorii odwzorowań osobliwych (*ang. Singularity Theory*), która jest uogólnieniem elementarnej teorii katastrof. Stabilność stanu stacjonarnego można zbadać numerycznie śledząc trajektorie fazowe układu

odchylanego dowolnie od stanu stacjonarnego. Trajektorie fazowe dla układu trzech równań można wykreślić posługując się trójkątem stężeń Gibbsa. Trójkąt ten przedstawia płaszczyznę, której wszystkie punkty spełniają warunek  $n_1+n_2+n_3=1$ , a więc płaszczyznę, w której leżą wszystkie możliwe stany układu. Stany o jednakowej wartości jednego parametru stanu leżą na takim wykresie na linii prostej, poprowadzonej równolegle do boku trójkąta, leżącego naprzeciw wierzchołka reprezentującego daną zmienną stanu i w odpowiedniej od niego odległości. Na rysunku 7.-2 kropką oznaczono stan stacjonarny układu. W warunkach w jakich prowadzony jest eksperyment początkowy stan układu określają parametry stanu  $n_1=1$ ,  $n_2=0$  i  $n_3=0$ . Punkt odpowiadający tym parametrom znajduje się w dolnym lewym rogu wykresu przedstawionego na rysunku 7.-2. Po wzbudzeniu próbki układ stara się osiągnąć nowy stan stacjonarny odpowiadający nowym warunkom prowadzące do tego zmiany parametrów stanu obrazuje trajektoria fazowa. Na rysunku 7.-2 stan stacjonarny układu oznaczono czerwoną kropką. Jak widać na rysunku 7.-2 dowolne wychylenie układu ze stanu stacjonarnego w ramach powierzchni trójkąta Gibbsa powoduje powrót stanu układu do stanu stacjonarnego. Wynika z tego, że mamy do czynienia ze stanem stacjonarnym stabilnym.



Rysunek 7.-2. Trajektorie fazowe układu odchylanego ze stanu stacjonarnego.

Jakkolwiek opis zjawiska lawinowego za pomocą równań obsadzeń poziomów energetycznych jest, zdaniem autora, wystarczający do dobrego zrozumienia obserwowanych



eksperymentalnie zjawisk, warto zdawać sobie sprawę, że istnieją bardziej ogólne i wyrafinowane metody teoretycznego opisu zjawisk nieliniowych, i że zjawisko lawinowe jest jednym z wielu tego typu procesów zachodzących w przyrodzie.

## 8

## Podsumowanie pracy

Przedstawiona praca ma charakter eksperymentalno-teoretyczny. W ramach eksperymentu przebadano, pod kątem występowania zjawiska lawinowego, dwie grupy materiałów domieszkowanych jonami holmu. Materiały tlenkowe reprezentowane były przez kryształy perowskitu itrowo glinowego (YAP) i granatu itrowo glinowego (YAG). W grupie materiałów fluorkowych znalazły się kryształy fluorku litowo itrowego ( $\text{LiYF}_4$ ) oraz szkło fluorkowo cyrkonowe (ZBLAN) w postaci objętościowej i włókna światłowodowego.

W pracy można wyraźnie wyróżnić dwa nurty badań – doświadczalny, polegający na spektroskopowej charakteryzacji materiałów i badaniu procesów konwersji wzbudzenia oraz teoretyczny polegający na analizie i modelowaniu zaobserwowanych zjawisk.

Podstawową metodą badawczą była wysokorozdzielcza spektroskopia laserowa. W ramach badań wykonano szereg widm absorpcyjnych, emisyjnych oraz wzbudzeniowych w szerokim zakresie długości fal. Charakteryzacja spektralna materiałów obejmowała również pomiary zaniku fluorescencji stanów wzbudzonych w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni. Zarejestrowano także szereg krzywych dynamiki fluorescencji antystokesowskiej z poziomu  $^5\text{S}_2$  jonu  $\text{Ho}^{3+}$  dających informację o charakterze obserwowanego zjawiska oraz zmierzono zależność natężenia luminescencji od gęstości mocy promieniowania wzbudzającego. W trakcie realizacji pracy zaobserwowano i szczegółowo zbadano proces lawinowy, w zakresie długości fali wzbudzania 560 – 610 nm, w kryształach YAP : $\text{Ho}^{3+}$ , szkłe ZBLAN: $\text{Ho}^{3+}$  oraz po raz pierwszy w kryształach YAG: $\text{Ho}^{3+}$  i  $\text{LiYF}_4$ : $\text{Ho}^{3+}$ . Ponadto, zaobserwowano i zbadano szereg procesów konwersji wzbudzenia, przeważnie o charakterze absorpcji ze stanów wzbudzonych, przy pobudzaniu promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni, 745 – 765 nm, 860 – 940 nm oraz 960 – 990 nm.

Uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie, że układ poziomów energetycznych jonu  $\text{Ho}^{3+}$  w dielektrycznych matrycach laserowych umożliwia występowanie różnorodnych zjawisk konwersji wzbudzenia, w tym zjawiska lawinowego, potwierdzając tym samym jedną z tez niniejszej rozprawy.

W części teoretycznej, na podstawie wszechstronnej analizy uzyskanych wyników, zaproponowano mechanizmy obserwowanych zjawisk konwersji wzbudzenia. Mechanizmy te zostały następnie zweryfikowane poprzez numeryczne rozwiązanie opisujących je układów

równań obsadzeń poziomów energetycznych wykorzystując, określone doświadczalnie, parametry spektroskopowe ośrodków. Uzyskano dobrą zgodność, eksperymentalnych zależności dynamiki, czasu narastania i natężenia emisji antystokesowskiej od mocy pompującej, z wynikami obliczeń, co pozwala wnioskować o słuszności przyjętego modelu zjawiska. Analiza wpływu takich parametrów układu równań jak; prawdopodobieństwo relaksacji skrośnej i stosunek prawdopodobieństwa absorpcji ze stanu wzbudzonego do prawdopodobieństwa absorpcji ze stanu podstawowego, uwzględniająca rodzaj matrycy i koncentrację jonów na te parametry, pozwoliła na udowodnienie drugiej, postawionej we wstępie niniejszej pracy, tezy głoszącej, że parametry matrycy dielektrycznej wywierają istotny wpływ na przebieg zjawiska lawinowego, a dobór matrycy pozwala na kształtowanie tego zjawiska w szerokim zakresie.

Wyniki badań pozwalają na porównanie przebiegu zjawiska lawinowego w materiałach domieszkowanych jonami holmu z przebiegiem tego zjawiska w materiałach domieszkowanych innymi jonami lantanowców. Z punktu widzenia potencjalnych aplikacji niewątpliwą zaletą układów z holmem jest możliwość uzyskania zjawiska lawinowego w temperaturze pokojowej dla jednej długości fali pompującej, co obserwowano wcześniej jedynie dla materiałów domieszkowanych tulem, erbem oraz prazeodymem. Do wad materiałów holmowych zaliczyć można fakt, iż emisja antystokesowska leży w zakresie światła zielonego, a nie promieniowania bardziej krótkofalowego. Pod tym względem znacznie atrakcyjniejsze wydają się materiały domieszkowane jonami neodymu, w których obserwuje się emisję o długości fali około 413 nm, czy jonami tulu w których długość fali emisji antystokesowskiej wynosi około 480 nm. Progi zjawiska lawinowego w badanych materiałach były nieznacznie wyższe, w porównaniu z progami obserwowanymi w materiałach domieszkowanych innymi jonami ziem rzadkich dla których obserwowano zjawisko lawinowe w temperaturze pokojowej. W materiałach domieszkowanych tulem próg zjawiska lawinowego występował przy gęstości mocy wzbudzania wynoszącej od  $2.25 \text{ kW/cm}^2$ , dla YLF:5%  $\text{Tm}^{3+}$  [34] do około  $6 \text{ kW/cm}^2$  dla materiałów tlenkowych, podczas gdy najniższa gęstości mocy wzbudzania odpowiadające punktowi progu zjawiska lawinowego w materiałach holmowych wynosiła  $12.9 \text{ kW/cm}^2$  dla YAG:5%  $\text{Ho}^{3+}$  [56]. Podobne różnice występują przy porównywaniu czasów narastania luminescencji. W materiałach domieszkowanych tulem czasy te wynoszą od około 2 ms w materiałach tlenkowych do około 8 ms w materiałach fluorkowych. Czasy narastania luminescencji w materiałach holmowych wynoszą od 25 ms w kryształach YAG do 300 ms w szkle ZBLAN. Warto zaznaczyć, że



najdłuższy dotąd zarejestrowany czas narastania luminescencji wynosił 4 s w kryształach YLF:Er<sup>3+</sup>.

Jak pokazały wstępne wyniki badań autora, obserwowane procesy konwersji wzbudzenia przebiegają znacznie silniej w układach światłowodowych. Fakt ten sugeruje kolejne, interesujące kierunki badań układów holmowych o ograniczonej wymiarowości, takich jak światłowody włóknowe i planarne.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań były prezentowane przez autora na międzynarodowych konferencjach oraz opublikowane, poniżej przedstawiono listę tych publikacji

1. Joubert M-F., Guy S., Malinowski M., Piramidowicz R., Wnuk A., Chadeyron G., "Photon avalanche upconversion in YAlO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> crystals", *Radiation Effects & Defects in Solids* **150** (1999) 471,
2. Malinowski M., Frukacz Z., Szuflińska M., Wnuk A., Kaczkan M., "Optical transitions of Ho<sup>3+</sup> in YAG", *Journal of Alloys & Compounds*, **300-301** (2000) 389,
3. Malinowski M., Wnuk A., Frukacz Z., Chadeyron G., Mahiou R., Guy S., Joubert M-F., "Room temperature photon avalanche in Ho<sup>3+</sup> doped YAG, YAP, YLF and ZBLAN". *Journal of Alloys & Compounds* **323-324** (2001) 731,
4. Wnuk A., Kaczkan K., Frukacz Z., Pracka I., Chadeyron G., Joubert M-F., Malinowski M., „Infra-red to visible up-conversion in holmium-doped materials”, *Journal Alloys & Compounds* **341** (2002) 353, prezentowane na konferencji Excited State of Transition Elements ESTE'5 6-11 czerwiec 2001, Łądek Zdrój,
5. Wnuk A., Kaczkan M., Piramidowicz R., Mahiou R., Chadeyron G., Joubert M-F., Malinowski M., "Dynamics of the up-conversion in holmium doped ZBLAN fiber", publikacja przyjęta do druku w *Radiation Effects & Defects in Solids*, wystąpienie ustne autora na konferencji EURODIM'2002, 1 - 5 lipca 2001 Wrocław,
6. Szuflińska M., Kowalska M., Kaczkan M., Wnuk A., „Procesy konwersji wzbudzenia w materiałach domieszkowanych holmem”, praca zgłoszona na Seminarium Techniki Laserowej STL'2002 w Szczecinie,
7. Malinowski M., Kaczkan M., Wnuk A., Szuflińska M., „Emission from the high lying excited states of Ho<sup>3+</sup> ions in YAP and YAG crystals”, zgłoszone do druku w *J. of Luminescence*.

## Bibliografia

- [1] T.H. Maiman, „Stimulated optical radiation in ruby”, *Nature* 187 (1960) 493,
- [2] L.F. Johnson, G.J. Guggenheim, *Appl. Phys. Lett.* 19 (1971) 44,
- [3] J.S. Chivian W.E. Case, D.D. Eden, “The photon avalanche: a new phenomenon in  $\text{Pr}^{3+}$ -based infrared quantum counters.” *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 124,
- [4] T. Hebert, R. Wannemacher, R.M. Macfarlane, W. Lenth, “Blue continuously pumped upconversion lasing in  $\text{Tm:YLiF}_4$ ”, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2592,
- [5] M.E. Koch, A.W. Kueny, W.E. Case, “Photon avalanche upconversion laser at 644 nm”, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 1083,
- [6] A. Einstein, “On the quantum theory of radiation”, *Physikalische Zeitschrift*, 18 (1917) 21,
- [7] G.H. Dieke, „Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals”, Interscience Publishers, New York 1968,
- [8] M.J. Weber, *Phys. Rev.* 'Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$ ”, 157 (1967) 262,
- [9] J.H. van Vleck, *J. Phys. Chem.*, 41 (1937) 67,
- [10] L.J.F. Broer, C. J. Gorter, J. Hoogschagen, *Physica*, 11 (1945) 231,
- [11] B.R. Judd, “Optical absorption intensities of rare-earth ions”, *Phys. Rev.*, 127 (1962) 750,
- [12] G.S. Ofelt, “Intensity of crystal spectra of rare-earth ions”, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 511,
- [13] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, “Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in  $\text{LaF}_3$ ”, Argonne National Laboratory,
- [14] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 84,
- [15] F. Auzel, “ Computeur quantique par transfert d'energie entre de  $\text{Yb}^{3+}$  a  $\text{Tm}^{3+}$  dans un ungstate mixte et dans verre germanate“, *C.R. Acad. Sci. Paris* 263 (1966) 819,
- [16] A.W. Kueny, W.E. Case, M.E. Koch, “Nonlinear-optical absorption through photon avalanche”, *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (1989) 639,
- [17] M.E. Koch, A.W. Kueny, W.E. Case, “Photon avalanche upconversion laser at 644 nm”, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 1083,

- 
- [18] D.B. Gatch, S.A. Holmstrom, W. M. Yen, „Photon avalanche in  $\text{Pr}^{3+}:\text{LaCl}_3$ ”, *J. Lumin.* 83 (1999) 55,
- [19] D.B. Gatch, S.A. Holmstrom, W. M. Yen, „Photon avalanche in  $\text{Pr}^{3+}:\text{LaCl}_3$ ”, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 10790,
- [20] N.J. Krasutsky, “10-  $\mu\text{m}$  samarium based quantum counter”, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 1261,
- [21] N. Pelletier-Allard, R. Pelletier, “An internal quantum counter for lifetime measurements”, *Opt. Commun.* 81 (1991) 247,
- [22] N. Pelletier-Allard, R. Pelletier, “Multiphonon excitations in neodymium chlorides”, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4425,
- [23] W. Lenth, R.M. Macfarlane, “Excitation mechanisms for upconversion lasers”, *J. Lumin.* 45 (1990) 346,
- [24] M.F. Joubert, S. Guy, B. Jacquier, “Model of the photon-avalanche effect”, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 10031,
- [25] M.F. Joubert, S. Guy, B. Jacquier, C. Linares, “The photon-avalanche effect: Review, model and application”, *Opt. Mat.* 4 (1994) 43,
- [26] G. Chadeyron, R. Mahiou, M.F. Joubert, S. Guy, B. Jacquier, A.A. Kaminskii, N.M. Khaidukov, „Violet upconverted luminescence via photon-avalanche pumping in monoclinic  $\text{LiKYF}_5:\text{Nd}^{3+}$  single-centered laser crystals”, *Phys. Stat. Sol. (a)* 171 (1999) 597,
- [27] T. Hebert, R. Wannemacher, R.M. Macfarlane, W. Lenth, “Blue continuously pumped upconversion lasing in  $\text{Tm}:\text{YLiF}_4$ ”, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2592,
- [28] Q. Shu S.C. Rand, “Critical slowing down and dispersion of avalanche upconversion dynamics” *Phys. Rev. B* 55 (1997) 8776,
- [29] M.P. Hehlen, A. Kuditcher, A. L. Lenf, H. Ni, Q. Shu, S.C. Rand, J. Rai, S. Rai, „Nonradiative dynamics of avalanche upconversion in  $\text{Tm}:\text{LiYF}_4$ ”, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 1116,
- [30] H. Ni, S.C. Rand, “Avalanche upconversion in  $\text{Tm}:\text{YAlO}_3$ ”, *Opt. Lett.* 16 (1991) 1424,
- [31] S. Guy, M.F. Joubert, B. Jacquier, “Blue upconverted fluorescence via photon-avalanche pumping in  $\text{YAG}:\text{Tm}$ ”, *Phys. Stat. Sol. B* 183 (1994) K33,
- [32] B.P. Scott, F. Zhao, R.S.F. Chang, N. Djeu, “Upconversion-pumped blue laser in  $\text{Tm}:\text{YAG}$ ”, *Opt. Lett.* 18 (1993) 113,
- [33] M.F. Joubert, S. Guy, B. Jacquier, C. Linares, *Radiation Effects and Defects in Solids* 135 (1995) 65,



- [34] S. Guy, M.F. Joubert, B. Jacquier, „Photon avalanche upconversion in various  $Tm^{3+}$  -doped materials”, *J. Alloys and Compounds* 275-277 (1998) 186,
- [35] M.F. Joubert, S. Guy, S. Cueurq, P.A. Tanner, „Room temperature blue upconverted luminescence via photon avalanche pumping in  $Cs_2GdCl_6:Tm^{3+}$ ”, *J. Lumin.* 75 (1997) 287,
- [36] M.F. Joubert, S.Guy, C. Linares, B. Jacquier, T.L. Adam, „Avalanche upconversion in  $Tm^{3+}$  -doped  $BiGaZrYTiZr$  glass”, *J. Non-Crystalline Solids* 184 (1995) 99,
- [37] S. Guy, D. P. Schepherd, M.F. Joubert, B. Jacquier, H. Poignant, “Blue avalanche upconversion in  $Tm:ZBLAN$  fiber”, *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997) 926,
- [38] B. C. Collings, A.J. Silversmith, “Avalanche upconversion in  $LaF_3:Tm^{3+}$ ”, *J. Lumin.* 62 (1994) 271,
- [39] J.M. Dyson, S.M. Jaffe, H. Eilers, M. L. Jones, W.M. Dennis, W.M. Yen, “Observation of avalanche-like behavior in  $Tm^{3+}:Y_2O_3$ ”, *J. Lumin* 60-61 (1994) 668,
- [40] I.R. Martin, C. Goutaudier, S. Guy, Y. Guyot, G. Boulon, M.T. Cohen-Adad, M.F. Joubert, “Room-temperature photon avalanche upconversion in  $Tm^{3+}:Y_2O_3$  crystals”, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 7252,
- [41] E. Bielejec, E. Kisel, A. Silversmith, „Red to blue up-conversion in  $Y_2SiO_5:Tm^{3+}$ ”, *J. Lumin.* 72-74 (1997) 62,
- [42] M. Bouffard, J.P. Jouart, G. Mary, “Photon avalanche in  $Tm$  doped  $CdF_2$ ”, *Phys. Stat. Sol. B* 193 (1996) 239,
- [43] A.W. Kueny, W.E. Case, M.E. Koch, “Infrared-to-ultraviolet photon-avalanche-pumped upconversion in  $Tm:LiYF_4$ ”, *J. Opt. Soc. Am. B* 10 (1993) 1834,
- [44] I.R. Martin, V.D. Rodriguez, Y. Guyot, S. Guy, G. Boulon, M.F. Joubert, „Room temperature photon avalanche upconversion in  $Tm^{3+}$  -doped fluoroindate glasses”, *J. Phys.:Condens. Matter* 12 (2000) 1507,
- [45] M. Bouffard, T. Duvaut, J.P. Jouart, N.M. Khaidukov, M.F. Joubert, “Site-selective upconversion excitation of  $Er^{3+}:KYF_4$ ”, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 11 (1999) 4775,
- [46] F. Auzel, Y. Chen, D. Meichenin, “Room temperature photon avalanche up-conversion in  $Er$ -doped  $ZBLAN$  glass”, *J. Lumin.* 60-61 (1994) 692,
- [47] Y. Chen, F. Auzel, “Spatial domains in avalanche pumped  $Er:ZBLAN$  fibre”, *Electron. Letter.* 30 (1994) 323,
- [48] Y. Chen, F. Auzel, „Room-temperature photon avalanche up-conversion in an erbium-doped fluoride fibre”, *J. Phys. D* 28 (1995) 207,

- 
- [49] Y. Chen, F. Auzel, "Photon avalanche in Er:ZBLAN fibre pumped at 690 nm", *Electron. Lett.* 30 (1994) 1602,
- [50] Y. Chen, F. Auzel, „Multiphonon pumping in Er<sup>3+</sup> ZBLAN bulk and fibre the first step fot the photon avalanche process" *J. Non-Cryst. Solids* 184 (1995) 57,
- [51] Y. Chen, F. Auzel, "Room-temperature photon avalanche up-conversion in Er-doped fluoride glass and fibre pumped at 700 nm", *J. Phys. Condens. Matter.* 7 (1995) 3363,
- [52] F. Auzel, Y. Chen, „Photon avalanche luminescence of Er<sup>3+</sup> ions in LiYF<sub>4</sub> crystal", *J. Lumin.* 65 (1995) 45,
- [53] A. Brenier, A.M. Jurdyc, "Looping mechanism and sequential two-photon absorption up-conversion: a comparison in YAlO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>", *J. Lumin.* 69 (1996) 131,
- [54] R. Scheeps, „Upconversion in Er<sup>3+</sup>: YAlO<sub>3</sub> produced by metastable state absorption", *Optical Materials* 7 (1997) 75,
- [55] N. Rakov, C.B. de Araujo, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter, „Avalanche upconversion in Er<sup>3+</sup> doped fluorindate glass", *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 3085,
- [56] M. Malinowski, A. Wnuk, Z. Frukacz, G. Chadeyron, R. Mahiou, S. Guy, M.F. Joubert, "Room temperature photon avalanche in Ho<sup>3+</sup> doped YAG, YAP, YLF and ZBLAN", *J. Alloys and Compounds* 323-324 (2001) 731,
- [57] M. Malinowski, R. Piramidowicz, Z. Frukacz, G. Chadeyron, R. Mahiou, M.F. Joubert, "Spectroscopy and upconversion processes in YAlO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> crystals", *Optical Materials* 12 (1999) 409,
- [58] M.F. Joubert, S. Guy, M. Malinowski, R. Piramidowicz, A. Wnuk, G. Chadeyron, "Photon avalanche upconversion in YAlO<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> crystals.", *Gordon & Breach. Radiation Effects & Defects in Solids* 150 (1999) 471,
- [59] S. Kuck, I. Sokólska, "The up-conversion of near-infrared excitation radiation in Ho<sup>3+</sup> - doped LiYF<sub>4</sub>", *Chem. Phys. Lett.* 325 (2000) 257,
- [60] G.K. Liu, Y.H.Chen, J.V. Beitz, „Photon avalanche up-conversion in Ho<sup>3+</sup> doped fluoride glasses" , *J. Lumin.* 81 (1999) 7,
- [61] F. Gan, J. Wang, Y. Chen, „Nlinear luminescence of Ho<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions in ZBLAN fluopride glasses", *Pure Appl. Opt.* 5 (1996) ,
- [62] T. Sandrock, E. Heumann, G. Huber, B. Chai, „Cw Pr,Yb: LiYF<sub>4</sub> upconversion laser in the red spectral range at room temperature" *Advanced Solid-State Lasers, Trends in Optics and Photonics Series (OSA) Washington DC Vol 1* (1996) 550,



- [63] S. Kuck, A. Dienes, E. Heumann, E. Mix, T. Sandrock, K. Sebald, G. Huber, „Avalanche up-conversion processes in Pr, Yb – doped materials“, *J. Alloys and Compounds* 300 – 301 (2000) 65 – 70,
- [64] V. Lupei, E. Osiac, T. Sandrock, E. Heumann, G. Huber, „Excited state dynamics in sensitized photon avalanche processes“, *J. Lumin.* 76&78 (1998) 441,
- [65] V. Lupei, “Sensitized photon avalanche”, *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 1615,
- [66] T.R. Gosnell, “Avalanche assisted upconversion in Pr/sup 3+//Yb/sup 3+-doped ZBLAN glass”, *Electron. Lett.* 33 (1997) 411,
- [67] P. Xie, T.R. Gosnell, “Room temperature upconversion fiber laser tunable in the red, orange, green, and blue spectral region”, *Opt. Lett.* 20 (1995) 1014,
- [68] U. Oetliker, M.J. Riley, P.S. May, H.U. Gudel, “Excitation avalanche in Ni<sup>2+</sup> -doped CsCdCl<sub>3</sub>”, *J. Lumin.* 53 (1992) 553,
- [69] M. Wermuth, H.U. Gudel, “Photon avalanche in Cs<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>:Os<sup>4+</sup>”, *Journal of Chemical Physics*, 114 (2001) 1393,
- [70] B.M. Antipenko, S.P. Voronin, T.A. Privalova, *Opt. Spectrosc.* 63 (1987) 768,
- [71] B.M. Antipenko, S.P. Voronin, T.A. Privalova, *Opt. Spectrosc* 68 (1987) 164,
- [72] R.J. Thrash, L.F. Johnson, *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994) 881,
- [73] D.C. Nguyen, G. E. Faulkner, M. Dulick, *Appl. Optics* 28 (1989) 3553,
- [74] J.Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, „Red upconversion Yb-sensitised Pr fluoride fibre laser pumped in 0.8 μm region”, *Electron Lett.* 27 (1991) 1156,\*
- [75] D. Piehler, D. Craven, N. Kwong, H. Zarem, “Laser-diode-pumped red and green up-conversion fibre lasers”, *Electron. Lett.* 29 (1993) 1857,
- [76] D.M. Baney, L. Yang, J. Ratelif, K.W. Chang, „Red and orange Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped ZBLAN fibre upconversion lasers”, *Electron. Lett.* 31 (1995) 1842,
- [77] H. Scheife, T. Sandrock, E. Heumann, T. Danger, G. Huber, *Advanced Solid-State Lasers*, C.R. Pollock, W.R. Bosenberg, eds., Vol. 10 of OSA Trends in Optics and Photonics Series (Optical Society of America, Washington, D.C., 1997) 79,
- [78] A.J. Silversmith, W. Lenth, R.M. Macfarlane, *J. Opt. Soc. Am. A* 3 (1986) 128
- [79] R. Scheps, „Er<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub> upconversion laser”, *IEEE J. Quantum. Electron.* 30 (1994) 2914,
- [80] R. Scheps, „Upconversion in Er<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub> produced by metastable state absorption”, *Opt. Mat.* 7 (1997) 75,
- [81] R. Brede, E. Heumann, J. Koetke, T. Danger, G. Huber, B. Chai, „Green up-conversion laser emission in Er-doped crystals at room temperature”, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2030,



- [82] S.A. Pollack, D.B. Chang, M. Birnbaum, "Threefold upconversion laser at 0.85, 1.23, and 1.73  $\mu\text{m}$  in Er:YLF pumped with a 1.53  $\mu\text{m}$  Er glass laser", *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 869,
- [83] F. Tong, W.P. Risk, R.M. Macfarlane, W. Lenth, "551 nm diode-laser-pumped upconversion laser", *Electron. Lett.* 25 (1989) 1389,
- [84] T. Hebert, W.P. Risk, R.M. Macfarlane, W. Lenth, *Proc. Adv. Sol. State Lasers* (1990) 379,
- [85] T. Hebert, R. Wannemacher, W. Lenth, R.M. Macfarlane, "Blue and green cw upconversion lasing in Er:YLiF<sub>4</sub>", *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1727,
- [86] R.M. Macfarlane, E.A. Whittaker, W. Lenth, *Electron.*, "Blue, green and yellow upconversion lasing in Er:YLiF<sub>4</sub> using 1.5  $\mu\text{m}$  pumping", *Lett.* 28 (1992) 2136,
- [87] R.A. Macfarlane, "High-power visible upconversion laser", *Opt. Lett.* 16 (1991) 1397,
- [88] P. Xie, S.C. Rand, "Visible cooperative upconversion laser in Er:LiYF<sub>4</sub>", *Opt. Lett.* 17 (1992) 1198,
- [89] P. Xie, S.C. Rand, "Continuous-wave mode-locked visible upconversion laser", *Opt. Lett.* 17 (1992) 1116,
- [90] R.R. Stephens, R.A. McFarlane, "Diode-pumped upconversion laser with 100-mW output power", *Opt. Lett.* 18 (1993) 34,
- [91] P. Xie, S.C. Rand, *Opt. Lett.* 63 (1993) 3125,
- [92] F. Heine, "Green upconversion continuous wave Er<sup>3+</sup>:LiYF<sub>4</sub> laser at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 383,
- [93] P. Xie, S.C. Rand, "Continuous-wave trio upconversion laser", *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1182,
- [94] R.A. McFarlane, *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994) 871,
- [95] T.J. Whitley, C.A. Millar, R. Wyatt, M.C. Brierley, D. Szebesta, "Upconversion pumped green lasing in erbium doped fluorozirconate fibre", *Electron. Lett.* 27 (1991) 1785,
- [96] K. Hirao, S. Todoroki, N. Soga, *J. Non-cryst. Solids* 143 (1992) 40,
- [97] J.F. Massicot, M.C. Brierley, R. Wyatt, S.T. Davey, D. Szebesta, "Low threshold, diode pumped operation of a green, Er<sup>3+</sup> doped Fluoride fibre laser", *Electron. Lett.* 29 (1993) 2119,
- [98] D. Piehler, D. Graven, "11.7 mW green InGaAs-laser-pumped erbium fiber laser", *Electron. Lett.* 30 (1994) 1759,
- [99] R.M. Macfarlane, F. Tong, A.J. Silversmith, "Violet cw neodymium upconversion laser", W. Lenth, *Appl. Phys. Lett.*, 52 (1988) 1300

- [100] W. Lenth, R.M. Macfarlane, J. Lumin. 45 (1990) 346,
- [101] R.G. Smart, D.C. Hanna, A.C. Tropper, S.T. Davey, S.F. Carter, D. Szebesta, "CW room temperature upconversion lasing at blue, green and red Wavelengths in infrared-pumped Pr<sup>3+</sup>-doped fluoride fibre", Electron. Letters 27 (1991) 1307,
- [102] H.M. Pask, A.C. Tropper, D.C. Hanna, „A Pr<sup>3+</sup> doped ZBLAN fibre upconversion laser pumped by an Yb<sup>3+</sup> doped silica fibre laser", Optics Comm. 134 (1997) 139,
- [103] J.Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, "Blue upconversion fluorozirconate fibre laser ", Electron. Lett. 26 (1990) 166,
- [104] S.G. Grubb, K.W. Bennett, R.S. Cannon, W.F. Humer, „CW room-temperature blue upconversion fibre laser", Electron. Lett. 28 (1992)1243,
- [105] M.P. Le Flohic, J.Y. Allain, G.M. Stephan, G. Maze, „Room-temperature continuous-wave upconversion laser at 455 nm in a Tm<sup>3+</sup> fluorozirconate fiber", Opt. Lett. 19 (1994) 1982,
- [106] M.L. Dennis, J.W. Dixon, I. Aggarwal, "High power upconversion lasing at 810 nm, in Tm:ZBLAN fibre", Electron. Lett. 30 (1994) 136
- [107] J.Y. Allain, Electron. Lett., "Room temperature CW tunable green upconversion holmium fibre laser", 26 (1990) 261,
- [108] D.S. Funk, S.B. Stevens, S.S. Wu, J.G. Eden, "Eden Characterization and modeling of the holmium upconversion fiber laser in Visible and UV Lasers", Proceedings of SPIE 2115 (1994) 108
- [109] A. Wnuk, K. Kaczkan, Z. Frukacz, I. Pracka, G. Chadeyron, M.F. Joubert, M. Malinowski, „Infra-red to visible up-conversion in holmium-doped materials", Journal Alloys & Compounds 341 (2002) 353,
- [110] F. Auzel, Phys. Rev. B 13 (1976) 2809,
- [111] A. Wnuk, M. Kaczkan, R. Piramidowicz, R. Mahiou, G. Chadeyron, M.F. Joubert, M. Malinowski, "Dynamics of the up-conversion in holmium doped ZBLAN fiber", publikacja przyjęta do druku w Radiation Effects & Defects in Solids,
- [112] H. Ni, S.C. Rand, "Avalanche phase conjugation", Opt. Lett. 17 (1992) 1222,
- [113] Guy, M.F. Joubert, B. Jacquier, "The photon avalanche as a bifurcation phenomenon. Application to various Tm<sup>3+</sup> -doped materials.", J. Lumin. 72-74 (1997) 65,
- [114] S. Guy, M.F. Joubert, B. Jacquier, "Photon avalanche and the mean-field approximation", Phys. Rev. B 55 (1997) 8240,