

# Исследование люминесцентных свойств фторидного стекла ZBLAN:Er<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> при лазерном возбуждении на длине волны 1.94 μm

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

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

e-mail: vitaly.egolin@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2024 г.

В окончательной редакции 07.05.2025 г.

Принята к публикации 02.06.2025 г.

Синтезирована серия образцов фторидного стекла состава ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup>, ZBLAN:1%Ho<sup>3+</sup>, ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup>+X%Ho<sup>3+</sup> (X = 0.25, 0.5, 1 mol.%). На основе спектров пропускания соединений ZBLAN:1%Ho<sup>3+</sup> и ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup> определены параметры интенсивности Джамда-Оффельта для ионов Ho<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> в синтезированных образцах. Проведены исследования ап-конверсионной люминесценции стекла ZBLAN:Er<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> при возбуждении излучением Tm<sup>3+</sup>:YAP-лазера с длиной волны 1.94 μm. В спектрах ап-конверсионной люминесценции в видимом диапазоне наблюдались полосы в областях 545 и 655 nm. Наибольшую интенсивность имели красные линии на длине волны 655 nm, соответствующие переходам <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> ионов Er<sup>3+</sup> и <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> ионов Ho<sup>3+</sup>. Величина пороговой плотности мощности визуализации излучения Tm<sup>3+</sup>:YAP-лазера снижалась при увеличении концентрации ионов Ho<sup>3+</sup> и в образце ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup>+1%Ho<sup>3+</sup> составила 30 W/cm<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** теория Джамда-Оффельта, ап-конверсионная люминесценция, визуализация ИК излучения, фторидное стекло, редкоземельные элементы.

DOI: 10.61011/OS.2025.06.60918.6868-25

## Введение

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

Эрбий и гольмий являются одними из наиболее широко используемых РЗЭ. Известно, что присутствие в матрице ионов Er<sup>3+</sup> позволяет преобразовывать лазерное излучение с длинами волн в областях 800, 975 и 1.55 μm в видимый диапазон [6–8]. Дополнительное легирование ионами Ho<sup>3+</sup> дает возможность расширить спектральный диапазон визуализации. Материалы, легированные ионами Ho<sup>3+</sup>, в последнее время используются для визуализации лазерного излучения двухмикронного диапазона [9–11]. Широкая полоса поглощения ионов Ho<sup>3+</sup> из основного состояния на переходе <sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> позволяет осуществить возбуждение люминесценции видимой части спектра под воздействием излучения в диапазоне 1800–2150 nm [12]. Необходимость визуализации излучения в данной области возникла в связи с приме-

нением лазеров ближнего и среднего ИК диапазонов в системах мониторинга окружающей среды, клинической медицине и других областях [13–15].

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

У ионов Er<sup>3+</sup> имеется переход <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, энергия которого близка к энергии перехода <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> ионов Yb<sup>3+</sup>, поэтому представляет интерес исследование ап-конверсионной люминесценции пары ионов Er<sup>3+</sup>-Ho<sup>3+</sup> при двухмикронном возбуждении.

Эффективность ап-конверсии в значительной степени зависит от выбора матрицы, в которую внедрен ион. Обычно используются соединения с меньшей вероятностью безызлучательной многофононной релаксации [23,24]. К таким средам относится фторидное стекло ZBLAN (ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF) с энергией высокоэнергетических фононов  $h\nu_{\text{фон}} \approx 575 \text{ cm}^{-1}$  [18].

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

## Теоретическая часть

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

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

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

где  $\langle \varphi_a || U^{(i)} || \varphi_b \rangle$  — приведенные матричные элементы единичных тензорных операторов  $U^{(i)}$  в приближении промежуточной связи (их числовые значения можно считать независимыми от типа основы; для большинства РЗ ионов эти значения рассчитаны [28,29]),  $\Omega_i$  — параметры интенсивности Джадда-Офельта, в которых заключена зависимость интенсивности переходов от вида матрицы (нечетные параметры вклада не дают). При этом для электродипольного перехода изменяются правила отбора:  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L \leq 6$ ,  $\Delta J \leq 6$  ( $\Delta J = 2, 4, 6$ , если  $J$  или  $J' = 0$ ). Из вышесказанного следует, что вся информация об интенсивности излучения ионов РЗЭ содержится в трех параметрах  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ .

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

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

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

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

Формула (2) справедлива только в том случае, когда для этих состояний правилами отбора запрещен магнит-

ный дипольный переход. Правила отбора для магнитодипольных переходов можно записать следующим образом:  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$ .

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

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (4)$$

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

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

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

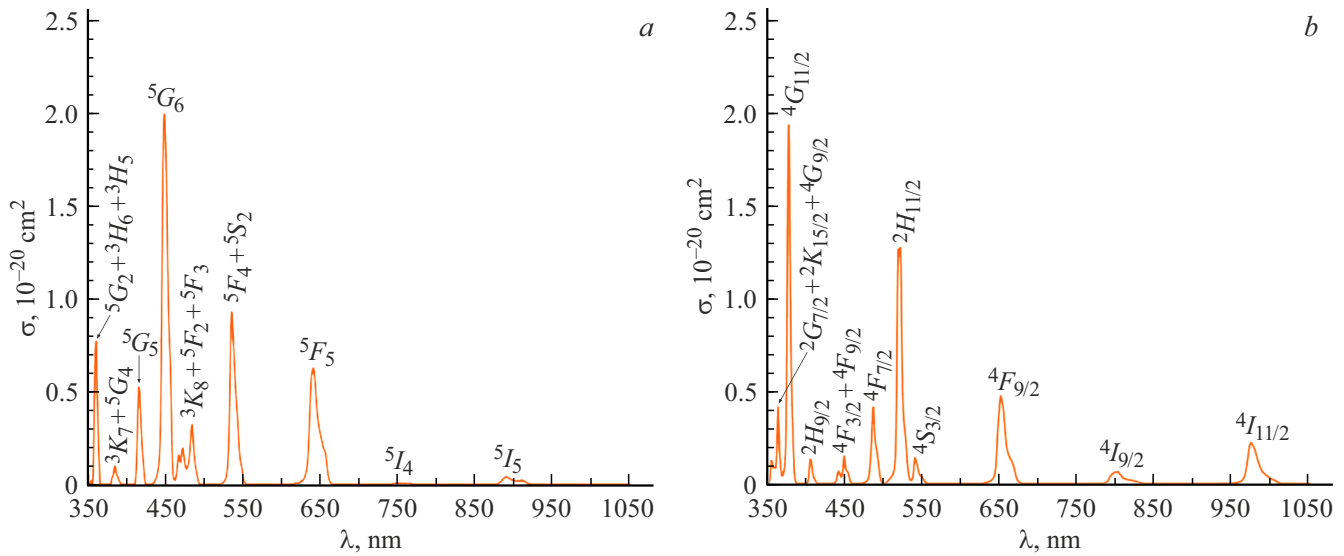
$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (S_j^{\text{exp}} - S_j^{\text{calc}})^2}{N - 3}}, \quad (6)$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

вычисляется по следующим формулам:

– для  $J' = J - 1$ :

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

– для  $J' = J + 1$ :

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

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

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

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

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

## Экспериментальная часть

Стекла ZBLAN ( $53\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-}20\text{NaF}$ ), легированные ионами  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ , синтезировались из соответствующих фторидов квалификации „ос.ч.“ в стеклоуглеродных тиглях с проточной инертной атмосферой азота, насыщенного парами  $\text{CCl}_4$ , в муфельной печи при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Образцы формовали в сухом перчаточном боксе в разъемной алюминиевой форме. В результате была приготовлена серия фторидных стекол состава ZBLAN:1% $\text{Er}^{3+}$ , ZBLAN:1% $\text{Ho}^{3+}$ , ZBLAN:1% $\text{Er}^{3+} + X\%\text{Ho}^{3+}$  ( $X = 0.25, 0.5, 1 \text{ mol.}\%$ ).

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

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

**Таблица 1.** Характеристики переходов из основного состояния в стеклах ZBLAN, легированных ионами Ho<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>

| Ион              | Переход                          |                                                                                                | $\bar{\lambda}$ , nm | $S^{\text{exp}}, 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $ U^{(2)} ^2$ | $ U^{(4)} ^2$ | $ U^{(6)} ^2$ |
|------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Ho <sup>3+</sup> | <sup>5</sup> I <sub>8</sub> →    | <sup>5</sup> I <sub>5</sub>                                                                    | 897                  | 0.120                                   | 0             | 0.0102        | 0.0930        |
|                  |                                  | <sup>5</sup> I <sub>4</sub>                                                                    | 755                  | 0.018                                   | 0             | 0.0000        | 0.0076        |
|                  |                                  | <sup>5</sup> F <sub>5</sub>                                                                    | 643                  | 1.950                                   | 0             | 0.4201        | 0.5701        |
|                  |                                  | <sup>5</sup> F <sub>4</sub> + <sup>5</sup> S <sub>2</sub>                                      | 538                  | 2.177                                   | 0             | 0.2385        | 0.9235        |
|                  |                                  | <sup>3</sup> K <sub>8</sub> + <sup>5</sup> F <sub>2</sub> + <sup>5</sup> F <sub>3</sub>        | 478                  | 1.153                                   | 0.0205        | 0.0317        | 0.7040        |
|                  |                                  | <sup>5</sup> G <sub>6</sub>                                                                    | 449                  | 5.522                                   | 1.4830        | 0.8201        | 0.1400        |
|                  |                                  | <sup>5</sup> G <sub>5</sub>                                                                    | 416                  | 1.014                                   | 0             | 0.5239        | 0             |
|                  |                                  | <sup>3</sup> K <sub>7</sub> + <sup>5</sup> G <sub>4</sub>                                      | 385                  | 0.200                                   | 0.0056        | 0.0395        | 0.0667        |
|                  |                                  | <sup>3</sup> H <sub>6</sub> + <sup>3</sup> H <sub>5</sub>                                      | 360                  | 1.364                                   | 0.2540        | 0.2337        | 0.1609        |
|                  |                                  | <sup>5</sup> G <sub>2</sub>                                                                    | 353                  | 0.012                                   | 0             | 0             | 0.0041        |
| Er <sup>3+</sup> | <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → | <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>                                                                 | 978                  | 0.528                                   | 0.0276        | 0.0002        | 0.3942        |
|                  |                                  | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>                                                                  | 803                  | 0.217                                   | 0             | 0.1587        | 0.0072        |
|                  |                                  | <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>                                                                  | 653                  | 1.265                                   | 0             | 0.5513        | 0.4621        |
|                  |                                  | <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>                                                                  | 542                  | 0.255                                   | 0             | 0             | 0.2225        |
|                  |                                  | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub>                                                                 | 520                  | 2.648                                   | 0.7158        | 0.4138        | 0.0927        |
|                  |                                  | <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>                                                                  | 487                  | 0.774                                   | 0             | 0.1465        | 0.6272        |
|                  |                                  | <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> + <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>                                  | 447                  | 0.338                                   | 0             | 0             | 0.3476        |
|                  |                                  | <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>                                                                  | 406                  | 0.213                                   | 0             | 0.0243        | 0.2147        |
|                  |                                  | <sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>                                                                 | 377                  | 3.391                                   | 0.9156        | 0.5263        | 0.1167        |
|                  |                                  | <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub> + <sup>2</sup> K <sub>15/2</sub> + <sup>4</sup> G <sub>9/2</sub> | 362                  | 0.794                                   | 0.0213        | 0.2576        | 0.3274        |

**Таблица 2.** Параметры интенсивности Джадда-Офеля для ионов Ho<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> в стекле ZBLAN

| Ион              | $\Omega_2$ , $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> | $\Omega_4$ , $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> | $\Omega_6$ , $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> | RMS, $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> |
|------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|
| Ho <sup>3+</sup> | 2.39                                    | 2.12                                    | 1.72                                    | 0.09                            |
| Er <sup>3+</sup> | 2.74                                    | 1.45                                    | 0.99                                    | 0.04                            |

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

## Результаты и обсуждение

Для ионов Ho<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> во фторидном стекле ZBLAN были получены спектральные зависимости сечения поглощения из основного состояния (<sup>5</sup>I<sub>8</sub> у ионов Ho<sup>3+</sup>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> у ионов Er<sup>3+</sup>) в диапазоне длин волн 350–1050 nm (рис. 1, а и б соответственно). На рисунках над каждым пиком указан уровень, на который происходит переход.

Для обнаруженных переходов ионов Ho<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> по формулам (2) и (3) были вычислены длины волн и силы линий (показатель преломления фторидного стекла ZBLAN  $n = 1.5$ ). Результаты приведены в табл. 1. Также в нее внесены квадраты матричных элементов, соответствующие данным переходам [28]. Рассчитанные силы линий относились к электродипольным переходам,

так как магнито-дипольные переходы между данными уровнями запрещены.

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

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

$$\Omega_2 = (2.46 \pm 0.22) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2,$$

$$\Omega_4 = (2.02 \pm 0.39) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2,$$

$$\Omega_6 = (1.71 \pm 0.24) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2,$$

а для стекла ZBLAN:Er<sup>3+</sup>, исследованного в работе [31], —

$$\Omega_2 = (2.74 \pm 0.22) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2,$$

$$\Omega_4 = (1.47 \pm 0.40) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2,$$

$$\Omega_6 = (1.07 \pm 0.13) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2.$$

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

**Таблица 3.** Спектроскопические характеристики ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в стекле ZBLAN

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

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

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

**Таблица 4.** Спектроскопические характеристики ионов  $\text{Er}^{3+}$  в стекле ZBLAN

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

В пределах до 1.1  $\mu\text{m}$  также наблюдались две ИК полосы в диапазонах 880–930 и 945–1025 nm. Линия в области 900 nm относилась к переходу  $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , а линия на длине волны 975 nm соответствовала переходам  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $^5F_5 \rightarrow ^5I_7$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ .

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

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

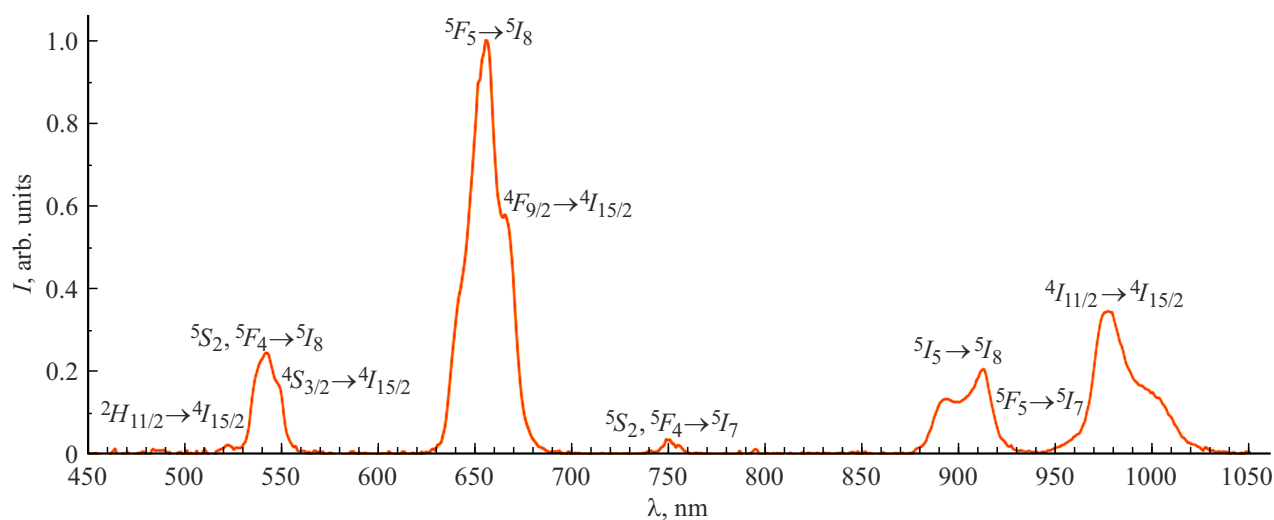


Рис. 2. Спектр ап-конверсионной люминесценции образца ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup>+1%Ho<sup>3+</sup>.

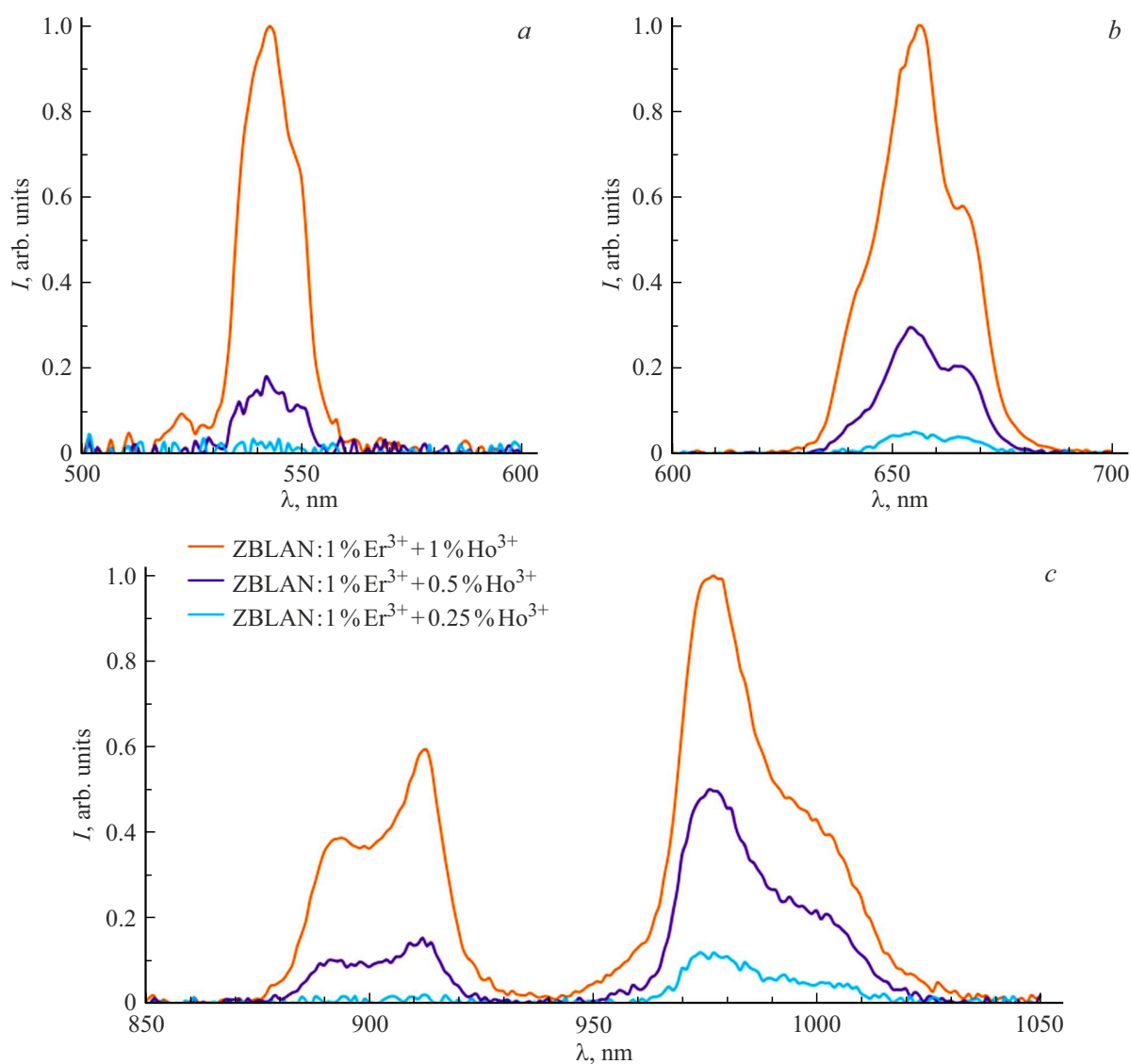
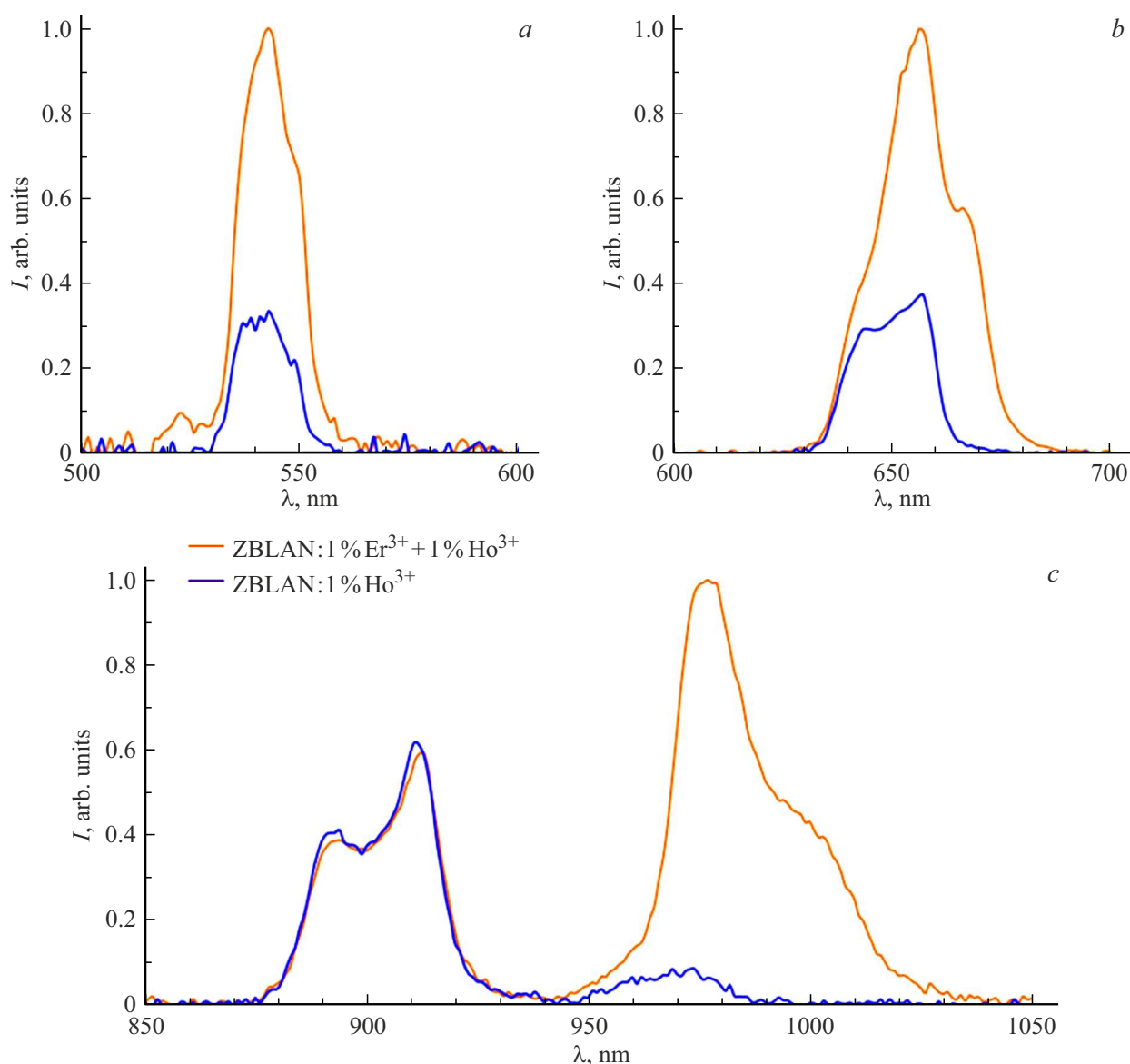


Рис. 3. Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup>+X%Ho<sup>3+</sup> ( $X = 0.25, 0.5, 1 \text{ mol.}\%$ ) в диапазонах 500–600 nm (a), 600–700 nm (b) и 850–1050 nm (c).



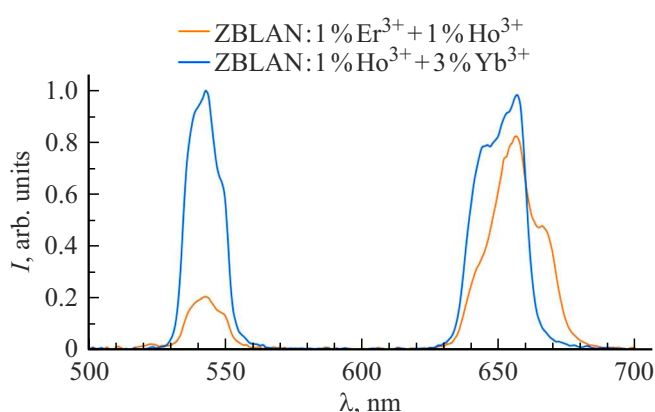
**Рис. 4.** Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов  $\text{ZBLAN:1\%Er}^{3+}+1\%\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{ZBLAN:1\%Ho}^{3+}$  в диапазонах 500–600 nm (a), 600–700 nm (b) и 850–1050 nm (c).

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

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

ИК люминесценции в области 900 nm практически не изменялся.

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



**Рис. 5.** Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup>+1%Ho<sup>3+</sup> и ZBLAN:1%Ho<sup>3+</sup>+3%Yb<sup>3+</sup>.

ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup>+1%Ho<sup>3+</sup> для использования в качестве визуализатора излучения в области 2 μm.

Величина пороговой плотности мощности визуализации излучения Tm<sup>3+</sup>:YAP-лазера (λ = 1.94 μm) снижалась при увеличении концентрации ионов Ho<sup>3+</sup> и в стекле ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup>+1%Ho<sup>3+</sup> составила 30 W/cm<sup>2</sup>. Данное значение можно существенно уменьшить, если из стекла путем термической обработки получить оптическую керамику. Так, например, в работе [32] было обнаружено снижение пороговой плотности мощности визуализации излучения Tm<sup>3+</sup>:YLF-лазера (λ = 1.908 μm) в керамических образцах состава ZBLAN:1%Ho<sup>3+</sup>+3%Yb<sup>3+</sup> по сравнению с исходными образцами из стекла в 150 раз. Это связано с тем, что термический отжиг стекол часто ведет к существенному усилению люминесценции (в десятки раз) за счет выделения кристаллической фазы (см., например, [33,34]); во фторидных стеклах ZBLAN образуется кристаллическая фаза β-BaZrF<sub>6</sub> [35].

## Заключение

Проведено исследование люминесцентных свойств фторидного стекла ZBLAN, легированного ионами Er<sup>3+</sup> и Ho<sup>3+</sup>. Для соединений ZBLAN:1%Ho<sup>3+</sup> и ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup> измерены спектры пропускания, на основе которых в соответствии с алгоритмом модели Джадда-Офельта для ионов Ho<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> во фторидном стекле ZBLAN найдены параметры интенсивности и рассчитаны вероятности спонтанного излучения, коэффициенты ветвления люминесценции и излучательные времена жизни. Измерены спектры ап-конверсионной люминесценции образцов состава ZBLAN:1%Ho<sup>3+</sup>, ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup>+X%Ho<sup>3+</sup> (X = 0.25, 0.5, 1 mol.%) при возбуждении излучением Tm<sup>3+</sup>:YAP-лазера с длиной волны 1.94 μm. Добавление ионов Er<sup>3+</sup> способствовало значительному увеличению эффективности ап-конверсии. Наибольшей интенсивностью обладала красная полоса люминесценции на длине волны 655 nm,

соответствующая переходам <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> ионов Er<sup>3+</sup> и <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> ионов Ho<sup>3+</sup>. С увеличением концентрации ионов Ho<sup>3+</sup> интенсивность люминесценции возрастала, порог визуализации красного свечения снижался и в стекле ZBLAN:1%Er<sup>3+</sup>+1%Ho<sup>3+</sup> составил 30 W/cm<sup>2</sup>.

## Финансирование работы

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

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin. J. Electrochem. Soc., **122** (1), 101 (1975). DOI: 10.1149/1.2134132
- [2] А.П. Савикин, А.В. Будруев, А.Н. Шушунов, Е.Л. Тихонова, К.В. Шастин, И.А. Гришин. Неорган. материалы, **50** (11), 1261 (2014). DOI: 10.7868/S0002337X14110153 [A.P. Savikin, A.V. Budruev, A.N. Shushunov, E.L. Tikhonova, K.V. Shastin, I.A. Grishin. Inorg. Mater., **50** (11), 1169 (2014). DOI: 10.1134/S0020168514110156].
- [3] А.П. Савикин, А.С. Егоров, А.В. Будруев, И.А. Гришин. Опт. и спектр., **120** (6), 963 (2016). DOI: 10.7868/S0030403416060192 [A.P. Savikin, A.S. Egorov, A.V. Budruev, I.A. Grishin. Opt. Spectrosc., **120** (6), 902 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16060199].
- [4] F. Auzel. Proc. IEEE, **61** (6), 758 (1973). DOI: 10.1109/PROC.1973.9155
- [5] А.К. Казарян, Ю.П. Тимофеев, М.В. Фок. В сб.: *Центры свечения редкоземельных ионов в кристаллофосфорах*, под ред. Н.Г. Басова. Труды ФИАН (Наука, М., 1986), т. 175, с. 4.
- [6] M. Tsuda, K. Soga, H. Inoue, S. Inoue, A. Makishima. J. Appl. Phys., **85** (1), 29 (1999). DOI: 10.1063/1.369445
- [7] T. Danger, J. Koetke, R. Brede, E. Neumann, G. Huber, B.H.T. Chai. J. Appl. Phys., **76** (3), 1413 (1994). DOI: 10.1063/1.357745
- [8] J. Zhao, L. Wu, C. Zhang, B. Zeng, Y. Lv, Z. Li, Q. Jiang, Z. Guo. J. Mater. Chem. C, **5** (16), 3903 (2017). DOI: 10.1039/C7TC00757D
- [9] А.А. Ляпин, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков, П.П. Федоров. Квант. электрон., **44** (6), 602 (2014). [A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, S.N. Ushakov, P.P. Fedorov. Quantum Electron., **44** (6), 602 (2014). DOI: 10.1070/QE2014v044n06ABEH015423].
- [10] А.П. Савикин, А.С. Егоров, А.В. Будруев, И.Ю. Перунин, И.А. Гришин. Письма в ЖТФ, **42** (21), 47 (2016). DOI: 10.21883/pjtf.2016.21.43840.16262 [A.P. Savikin, A.S. Egorov, A.V. Budruev, I.Yu. Perunin, I.A. Grishin. Tech. Phys. Lett., **42** (11), 1083 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016110079].
- [11] P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, A.A. Lyapin, A.S. Ermakov, D.V. Pominova, A.D. Yaprlyntsev,

- V.K. Ivanov, A.A. Pynenkov, K.N. Nishchev. *Cellulose*, **26** (4), 2403 (2019). DOI: 10.1007/s10570-018-2194-4
- [12] А.А. Ляпин, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков, В.В. Осико, П.П. Федоров, А.А. Демиденко, Е.А. Гарибин. *Способ визуализации двухмикронного лазерного излучения в видимый свет*. Патент RU 2549561 C1, 27.04.2015.
- [13] I. Kaplan, D. Aravot, S. Giler, Y. Gat, D. Sagie, Y. Kagan. In: *LASER Optoelectronics in Medicine*, ed. by W. Waidelich, R. Waidelich. (Springer, Heidelberg, 1988), p. 23. DOI: 10.1007/978-3-642-72870-9\_6
- [14] S. Wenk, S. Fürst, V. Danicke, D.T. Kunde. In: *Advances in Medical Engineering*, ed. by T.M. Buzug, D. Holz, J. Bongartz, M. Kohl-Bareis, U. Hartmann, S. Weber. Springer Proceedings in Physics (Springer, Heidelberg, 2007), vol. 114, p. 447. DOI: 10.1007/978-3-540-68764-1\_75
- [15] B.M. Walsh. *Laser Phys.*, **19** (4), 855 (2009). DOI: 10.1134/S1054660X09040446
- [16] K. Lemański, R. Pązik, P.J. Dereń. *Opt. Mater.*, **34** (12), 1990 (2012). DOI: 10.1016/j.optmat.2011.12.021
- [17] W. Xu, X. Gao, L. Zheng, Z. Zhang, W. Cao. *Opt. Express*, **20** (16), 18127 (2012). DOI: 10.1364/OE.20.018127
- [18] I.A. Grishin, V.A. Guryev, A.P. Savikin, N.B. Zvonkov. *Opt. Fiber. Tech.*, **1** (4), 331 (1995). DOI: 10.1006/ofte.1995.1027
- [19] K. Anders, A. Jusza, P. Komorowski, P. Andrejuk, R. Piramidowicz. *J. Lumin.*, **201**, 427 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.04.056
- [20] D.Y. Wang, P.C. Ma, J.C. Zhang, Y.H. Wang. *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2), 447 (2018). DOI: 10.1021/acsam.7b00093
- [21] A.P. Savikin, K.E. Sumachev, I.A. Grishin, V.V. Sharkov. *J. Non-Cryst. Solids*, **572**, 121087 (2021). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121087
- [22] А.П. Савикин, И.Ю. Перунин, С.В. Курашкин, А.В. Будруев, И.А. Гришин. *Опт. и спектр.*, **124** (3), 312 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.03.45650.229-17 [A.P. Savikin, I.Yu. Perunin, S.V. Kurashkin, A.V. Budruev, I.A. Grishin. *Opt. Spectrosc.*, **124** (3), 307 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18030190].
- [23] T. Miyakawa, D.L. Dexter. *Phys. Rev. B*, **1** (7), 2961 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevB.1.2961
- [24] F. Auzel. *Phys. Rev. B*, **13** (7), 2809 (1976). DOI: 10.1103/PhysRevB.13.2809
- [25] B.M. Walsh. In: *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, ed. by B. Bartolo, O. Forte. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry (Springer, Dordrecht, 2006), vol. 231, p. 403. DOI: 10.1007/1-4020-4789-4\_21
- [26] B.R. Judd. *Phys. Rev.*, **127** (3), 750 (1962). DOI: 10.1103/PhysRev.127.750
- [27] G.S. Ofelt. *J. Chem. Phys.*, **37** (3), 511 (1962). DOI: 10.1063/1.1701366
- [28] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite. *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>* (Argonne National Laboratory, Lemont, 1978). DOI: 10.2172/6417825
- [29] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak. *J. Chem. Phys.*, **49** (10), 4424 (1968). DOI: 10.1063/1.1669893
- [30] D. Piatkowski, K. Wisniewski, M. Rozanski, Cz. Koepke, M. Kaczkan, M. Klimczak, R. Piramidowicz, M. Malinowski. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (15), 155201 (2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/15/155201
- [31] D. Piatkowski, K. Wisniewski, M. Rozanski, Cz. Koepke. *Phys. Procedia*, **2** (2), 365 (2009). DOI: 10.1016/j.phpro.2009.07.021
- [32] А.П. Савикин, А.С. Егоров, А.В. Будруев, И.Ю. Перунин, И.А. Гришин. *Физика и химия стекла*, **42** (5), 627 (2016). [A.P. Savikin, A.S. Egorov, A.V. Budruev, I.A. Grishin. *Glass Physics and Chemistry*, **42** (5), 473 (2016). DOI: 10.1134/S108765961605014X].
- [33] R. Lisiecki, E. Czerska, M. Żelechower, R. Swadźba, W. Ryba-Romanowski. *Mater. Des.*, **126**, 174 (2017). DOI: 10.1016/j.matdes.2017.04.046
- [34] G. Arzumanyan, V. Vartic, A. Kuklin, D. Soloviov, G. Rachkovskaya, G. Zacharevich, E. Trusova, N. Skoptsov, K. Yumashev. *J. Phys. Sci. Appl.*, **4** (3), 150 (2014).
- [35] L. Qin, Z.X. Shen, B.L. Low, H.K. Lee, T.J. Lu, Y.S. Dai, S.H. Tang, M.H. Kuok. *J. Raman Spectrosc.*, **28** (7), 495 (1997). DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199707)28:7<495::AID-JRS116>3.0.CO;2-X