

УДК 535.37

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В Yb-Er ФТОР-ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

Ясюкевич А.С.¹, Кулешов Н.В.¹, Колобкова Е.В.²¹НИЦ ОМТ, Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Российская Федерация

Аннотация. Изучены спектроскопические характеристики фтор-фосфатных стекол, соактивированных ионами Er³⁺ и Yb³⁺, проанализированы каналы переноса энергии возбуждения между ионами иттербия и эрбия. Проведено численное моделирование кинетик люминесценции в видимой и инфракрасной областях спектра и определены параметры переноса энергии.

Ключевые слова: фтор-фосфатные стекла, ионы Er³⁺, Yb³⁺, перенос энергии возбуждения.

EXCITATION ENERGY TRANSFER PARAMETERS STUDY IN Yb-Er FLUORIDE-PHOSPHATE GLASSES

Yasukevich A.¹, Kuleshov N.¹, Kolobkova E.²Center for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University
Minsk, Republic of BelarusITMO University
Saint-Petersburg, Russian Federation

Abstract. Spectroscopic characteristics of Yb-Er codoped fluoride-phosphate glasses were studied, channels of excitation energy transfer between ytterbium and erbium ions were analyzed. Numerical simulation of luminescence kinetics in visible and infrared spectral regions were performed and energy transfer parameters were determined.

Key words: fluoride-phosphate glasses, Er³⁺ and Yb³⁺ ions, energy transfer parameters.

Адрес для переписки: Ясюкевич А.С., пр. Независимости, 65, Минск 220113, Республика Беларусь
e-mail: anatol@bntu.by

Стекла, активированные ионами иттербия и эрбия, широко применяются для создания различных устройств лазерной техники, приборов для отображения информации, температурных сенсоров и других. Фторидные стекла благодаря низкому значению энергии фононов обеспечивают эффективную ап-конверсионную люминесценцию в зеленой и красной областях спектра. Небольшое содержание, до 5 мол.%, фосфатных соединений во фторидных стеклах способствуют улучшению механических и оптических характеристик стеклянной матрицы и не оказывают существенного влияния на спектроскопические характеристики ионов-активаторов [1, 2]. Синтез стекла подробно описан в [1, 2]. В отличие от работ [1, 2] в исследуемых нами стеклах содержание ErF₃ фиксированно, 0,1 мол.%, а содержание YbF₃ изменяется в пределах 2 – 10 мол.%.

В данной работе подробно изучены абсорбционные и люминесцентные характеристики иттербий-эрбиевых стекол. Люминесценция в зеленой области спектра представлена двумя линиями ≈520 нм и ≈540 нм, переходы ²H(2)_{11/2}→⁴I_{15/2} и ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}, соответственно. В красной области спектра присутствует полоса люминесценции в области 650 нм, переход ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}.

Основное внимание было уделено исследованию кинетик люминесценции ионов Yb³⁺: ²F_{5/2}→²F_{7/2} (1040 нм); ионов Er³⁺: ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} (1550 нм), ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} (650 нм), ²H(2)_{11/2}+⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} (540 нм). Отметим, что вследствие термической связи

между уровнями ²H(2)_{11/2} и ⁴S_{3/2}, они распадаются с одинаковой скоростью. Возбуждение люминесценции осуществлялось в полосу поглощения иттербия, 920 нм, импульсами длительностью ≈20 нс, генерируемыми параметрическим генератором.

Регистрация кинетик затухания люминесценции ионов иттербия проводилась в суспензии, для уменьшения влияния перепоглощения излучения люминесценции. Кинетики затухания люминесценции ионов Yb³⁺ имеют экспоненциальный характер. Это свидетельствует о том, что перенос энергии от ионов иттербия, доноров, к ионам эрбия, акцепторам, в данном случае является миграционно-ускоренным.

Затухание ап-конверсионной люминесценции, переходы ²H(2)_{11/2}+⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} и ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}, носит также экспоненциальный характер. Вероятность дезактивации возбужденных уровней имеет зависимость от концентрации ионов иттербия, которая хорошо аппроксимируется линейной функцией. Это указывает на миграционно-ускоренный характер затухания ап-конверсионной люминесценции [3].

На рис. 1 а и б представлена схема уровней энергии ионов Yb³⁺ и нижних уровней Er³⁺, а также каналы переноса энергии возбуждения. На этом же рисунке указаны параметры, которые позволяют дать количественное описание скоростей заселения/дезактивации соответствующих уровней энергии.

Уровни энергии иона иттербия: 1 – ²F_{7/2}, 2 – ²F_{5/2}. Уровни энергии иона эрбия: 3 – ²I_{15/2},

4 – ${}^4I_{13/2}$, 5 – ${}^4I_{11/2}$, 6 – ${}^4F_{9/2}$, 7 – ${}^4S_{3/2}+{}^2H(2)_{11/2}$, 8 – ${}^4F_{7/2}$. Кросс-релаксационные схемы заселения и дезактивации уровней ионов эрбия показаны штриховыми и двойными линиями, соответственно. Сплошными линиями обозначены излучательные переходы ионов эрбия. Линиями серого оттенка обозначены переходы обусловленные внутрицентровой релаксацией возбужденных уровней энергии ионов эрбия и иттербия. Волнистыми линиями обозначены фононы матрицы, которые участвуют в процессах переноса энергии возбуждения.

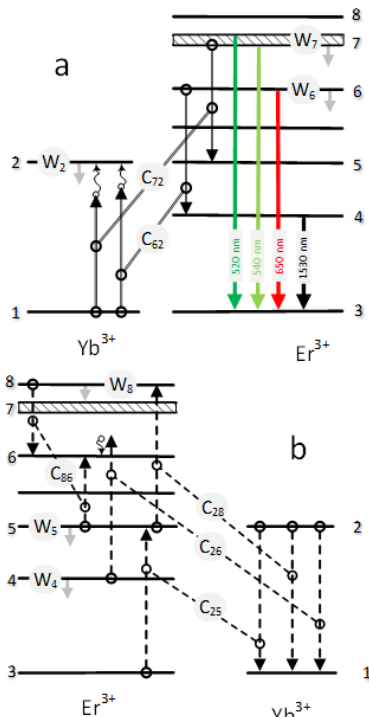


Рисунок 1 – Схема энергетических уровней ионов Er^{3+} и Yb^{3+} и каналы переноса энергии возбуждения

На основе анализа процессов переноса энергии возбуждения, схема которых представлена на рис. 1, была предложена система скоростных уравнений для случая импульсного возбуждения ионов иттербия. В силу своей громоздкости она здесь не приводится. Эти уравнения были использованы для аппроксимации кинетик люминесценции ионов иттербия на 1040 нм (переход 2→1), эрбия на 1550 нм (переход 4→3), на 540 нм (переход 7→3) и на 650 нм (переход 6→3). Мощность люминесценции на соответствующем переходе пропорциональна населенности верхнего уровня. При варьировании параметров переноса энергии и начальной населенности верхнего уровня ионов иттербия минимизировалось максимальное среднеквадратичное отклонение рассчитанных и экс-

периментальных кинетик люминесценции на четырех длинах волн. Такой метод был описан в работе [3], где он использовался нами для исследования процессов переноса энергии возбуждения в тулиевых материалах. Пример подгонки представлен на рис. 2.

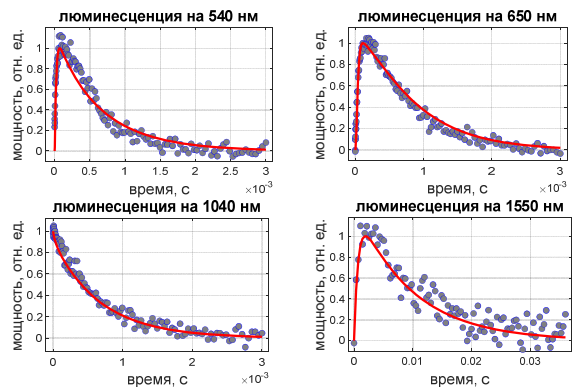


Рисунок 2 – Пример аппроксимации кинетик люминесценции стекла с содержанием ErF_3 – 0,1 мол % и YbF_3 – 2 мол %.

Такие расчеты были проведены для всех образцов стекол и были найдены параметры переноса энергии. В качестве иллюстрации на рис. 3 представлена зависимость параметра C_{26} от концентрации ионов иттербия.

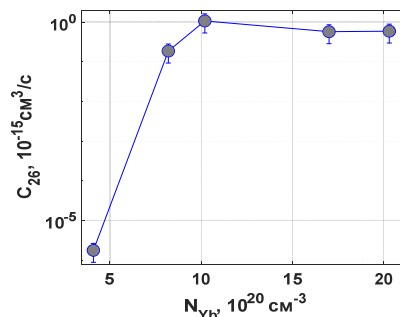


Рисунок 3 – Зависимость параметра C_{26} от концентрации ионов иттербия

Литература

1. Concentration dependence of upconversion luminescence of Er^{3+}/Yb^{3+} in the fluorophosphate glasses with small phosphates content / E. Kolobkova [et al.] // Optical Materials. – 2020. – Vol. 109. – P. 110279.
2. Spectroscopic and lasing properties of Er^{3+}/Yb^{3+} -doped fluorophosphate glass with small additives of phosphates / E. Kolobkova [et al.] // Optical Materials Express. – 2019. – Vol. 9, no. 9. – P. 3666–3679.
3. Yasukevich, A. Generalisation of the rate equations for modelling of pair donor-acceptor energy transfer in rare-earth-doped media / A. S. Yasukevich, N. V. Gusakova, N. V. Kuleshov // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 242. – P. 11860.