

DOI: 10.18721/JPM.111105

УДК 535.33, 681.586.36

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ФТОРАЛЮМИНАТНЫХ СТЕКОЛ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ СЕНСОРОВ

В.А. Клинков

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

В работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств фторалюминатных стекол, активированных ионами эрбия Er^{3+} . Объектами исследования служили образцы стекла состава $98\text{MgCaSrBaYAl}_2\text{F}_{14}-2\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ с содержанием активатора 0,1 – 1,0 мол. %. Получены и проанализированы спектры оптического поглощения в области 190 – 1700 нм, демонстрирующие наличие характеристических полос поглощения, связанных с электронными переходами ионов Er^{3+} в возбужденные состояния из основного состояния $^4I_{15/2}$. При температурах 77 и 300 К получены и интерпретированы спектры апконверсионной люминесценции в спектральной области 450 – 900 нм, а также рассчитаны отношения интенсивностей полос флуоресценции, обусловленных излучательными переходами в основное состояние с термически связанных уровней. В результате исследования установлено, что наибольшим откликом на изменение температуры обладает образец с содержанием активатора 0,1% Er^{3+} ; доказана перспективность исследованной системы для создания оптических температурных сенсоров.

Ключевые слова: оптический температурный сенсор; редкоземельный ион; спектр поглощения; люминесценция; фторалюминатное стекло

Ссылка при цитировании: Клинков В.А. Спектрально-люминесцентные свойства активированных фторалюминатных стекол, перспективных для создания оптических температурных сенсоров // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11. № 1. С. 44 – 54. DOI: 10.18721/JPM.111105

SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF DOPED FLUOROALUMINATE GLASSES PROMISING FOR OPTICAL TEMPERATURE SENSORS

V.A. Klinkov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

Spectral and luminescent properties of Er^{3+} -doped fluoroaluminate glasses have been studied and presented in the paper. The subject of inquiry was $98\text{MgCaSrBaYAl}_2\text{F}_{14}-2\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ glass, the ErF_3 concentrations were of 0.1 – 1.0 mol. %. The optical absorption spectra were analyzed in the range from 190 to 1700 nm, and the nature of absorption bands was explained on a basis of the Er^{3+} ion energy diagram. The up-conversion spectra were measured at 77 and 300 K in the 500 – 700 nm range upon 975 nm laser excitation. The temperature dependences of FIR were calculated using the experimental data in a range of (77 – 300) K. Among the samples under investigation the 0.1% ErF_3 one possessed the greatest response to temperature changes in the range of (77 – 300) K. The studied material was proved to be a candidate for realizing the optical temperature sensors.



Key words: optical temperature sensor; rare-earth ion; absorption spectrum; luminescence; fluoroaluminate glass

Citation: V.A. Klinkov, Spectral and luminescent properties of doped fluoroaluminate glasses promising for optical temperature sensors, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 11 (1) (2018) 44 – 54. DOI: 10.18721/JPM.11105

Введение

На сегодняшний день множество прикладных и фундаментальных исследований направлено на синтез новых стеклообразных материалов для ближнего и среднего инфракрасного (ИК) диапазонов, поскольку номенклатура имеющихся материалов ограничена. В указанных спектральных областях расположены колебательно-вращательные полосы поглощения большинства молекул и химических соединений, что позволяет их идентифицировать методами ИК-спектроскопии [1].

К материалам среднего ИК-диапазона относятся бескислородные стекла, в частности фторидные и халькогенидные. Последние характеризуются не только более широкой полосой пропускания электромагнитного излучения в ИК-области, чем у кварцевых стекол, но и меньшими оптическими потерями (последнее показано теоретическими исследованиями) [2]. Создание оптических волоконных усилителей и волоконных лазеров на основе бескислородных стекол, активированных редкоземельными элементами, имеют существенную практическую значимость для телекоммуникационных линий связи [3]. Именно бескислородным стеклам свойственна важная отличительная черта: высокочастотная граница колебательного спектра для них существенно ниже, чем для оксидных стекол; вследствие этого снижается вероятность внутрицентровых безызлучательных процессов [4] и повышается квантовый выход люминесценции активаторов, введенных в матрицу стекла. Кроме того, в бескислородных фторидных и халькогенидных стеклах существует возможность реализовать лазерные электронные переходы, которые в оксидных стеклах тушатся тепловыми колебаниями решетки стеклообразной матрицы.

Исследования бескислородных стекол, активированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов, проводятся с

целью создания на их основе лазеров для ближнего и среднего ИК-диапазонов [4], волоконных лазеров [5], волоконных усилителей [6] и оптических сенсоров [7, 8]. В частности, на основе таких стекол, активированных ионами эрбия Er^{3+} , были созданы альтернативные кварцевым оптические волоконные усилители для волоконно-оптических линий связи, оптические температурные сенсоры [9], работающие на основе явления апконверсионной люминесценции с использованием методики FIR (Fluorescence Intensity Ratio).

Главными преимуществами оптических температурных детекторов перед классическими контактными методами измерения являются высокая температурная чувствительность и низкая инерционность, компактность, возможность использования в экстремальных окружающих условиях, электромагнитная пассивность и высокая помехоустойчивость [10]. На сегодняшний день вопрос выбора стеклообразной матрицы для оптических температурных сенсоров остается открытым, однако в исследовании [11] было показано, что ключевую роль в чувствительности оптических температурных датчиков играет стеклообразная матрица: наилучшие результаты получены для стеклообразных систем, обладающих меньшими значениями высокочастотной границы колебательного спектра.

Таким образом, по люминесцентным свойствам (в частности, с учетом явления апконверсионной люминесценции) халькогенидные и фторидные стекла можно считать наиболее перспективными для создания оптических температурных датчиков.

К недостаткам халькогенидных стекол следует отнести низкую химическую и термическую стойкость, токсичность, несовместимость с кварцевыми стеклами по показателю преломления ($n > 2,2$) и термическим параметрам, сложность синтеза и низкий уровень растворимости активных

примесей, таких как переходные и редкоземельные элементы.

Фторидные стекла позволяют вводить высокие концентрации редкоземельных активаторов, имеют близкий к кварцевому волокну показатель преломления ($n \approx 1,5$), высокую термическую устойчивость и широкую область прозрачности (от 0,25 до 8,00 мкм), что делает их лучшими стеклообразными материалами для создания активных оптических сред для среднего ИК-диапазона.

В данной работе изучены спектрально-люминесцентные свойства фторалюминатных стекол состава $98\text{MgCaSrBaYAl}_2\text{F}_{14}-2\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, активированных ионами эрбия Er^{3+} , а также зарегистрированы и интерпретированы спектры апконверсионной люминесценции, полученные при температурах 77 и 300 К.

В области температур 77 – 300 К на основе экспериментальных данных были рассчитаны отношения интенсивностей полос флуоресценции, обусловленных энергетическими переходами в основное состояние с термически связанных уровней. По имеющимся в литературе сведениям, стекла указанного состава с данным активатором ранее не исследовались как чувствительные элементы для апконверсионных температурных сенсоров.

Состав стекла был выбран с учетом результатов, полученных ранее в работах [12, 13]. В частности, для выбранного состава наблюдаются пониженная кристаллизационная способность, высокая гомогенность и минимальное содержание ОН-групп, а также широкая полоса пропускания, вплоть до 6,4 мкм.

Методика эксперимента

Синтез стекол проводился в тиглях марки СУ-2000 в течение 1 ч при температурах 850 – 950 °С, без перемешивания стекломассы, в атмосфере аргона. Варка стекла в инертной атмосфере аргона проводилась с целью исключения попадания в расплав примесей из окружающего воздуха, в частности таких, как вода, железо и гидроксильные группы. Фторид эрбия вводился сверх 100 мол. %. Полученные таким обра-

Таблица

Содержание активатора во фторидных стеклах состава $98\text{MgCaSrBaYAl}_2\text{F}_{14}-2\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ и обозначение образцов

Содержание Er^{3+} , мол. %	Обозначение образца
0,1	0.1 % ErF_3
0,5	0.5 % ErF_3
1,0	1.0 % ErF_3

Примечание. Активатор вводился в стеклообразную матрицу через фторид эрбия ErF_3 сверх 100 мол. %.

зом образцы стекла были нарезаны в форме плоскопараллельных пластин толщиной 1 мм, отшлифованы и отполированы. Составы и названия образцов стекол приведены в таблице.

Регистрация спектров оптического поглощения проводилась на спектрофотометре Lambda 900 (Фирма Perkin-Elmer LLC, США) при комнатной температуре (300 К).

В качестве источника излучения накачки использовался титан-сапфировый лазер с рабочей длиной волны $\lambda = 975$ нм (модель 3900 Spectra Physics), работающий в непрерывном режиме. Спектры люминесценции в диапазоне 450 – 900 нм регистрировались с использованием высокочувствительного оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 USB2, монохроматора Acton-300 (фирма Acton Research Corporation) и приемника ID-441 (Acton Research Corporation). Для низкотемпературных измерений использовался термостат с оптическими окнами Cell Specac GS21525 в паре с диффузионным насосом.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения образцов фторалюминатных стекол в диапазоне 190 – 1700 нм. Наблюдаемые полосы в указанном диапазоне соответствуют внутриконтинуальным переходам $4f^{11} \rightarrow 4f^{11}$ из основного состояния $^4I_{15/2}$ в возбужденные состояния иона Er^{3+} , при этом положение максимумов данных полос соответствует широко известной диаграмме Дике [14].

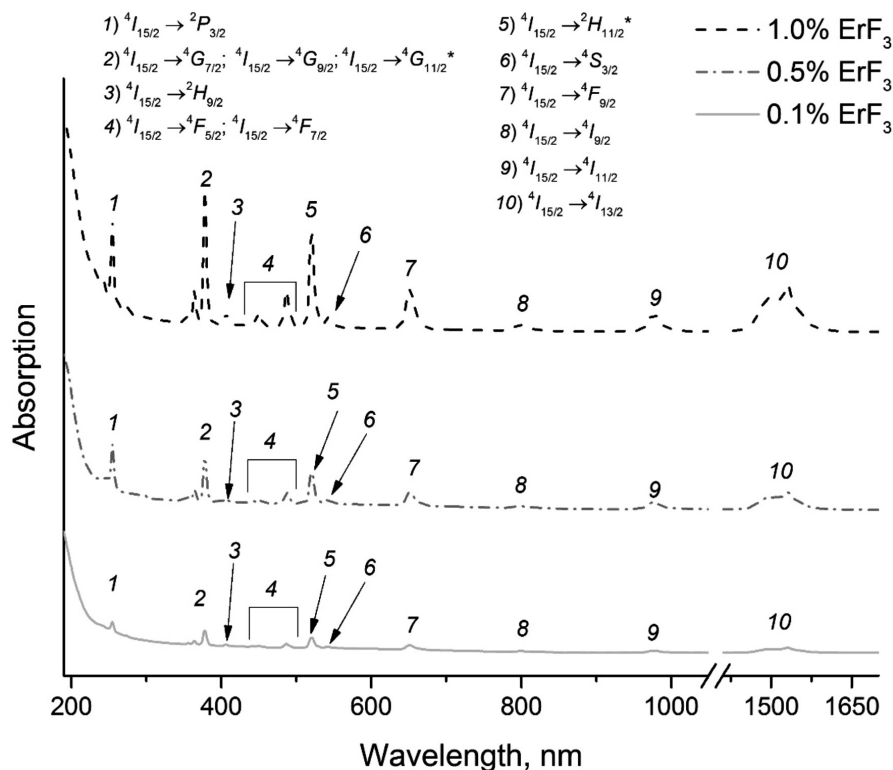


Рис. 1. Спектры оптического поглощения образцов фторалюминатного стекла (0,1 – 1,0) % ErF_3 в диапазоне 190 – 1700 нм.

Звездочками отмечены сверхчувствительные переходы $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ и $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$

Наиболее интенсивные и широкие полосы поглощения имеют максимумы около 378, 487, 521, 651, 976 и 1532 нм и соответствуют переходам из основного состояния $^4I_{15/2}$ на уровни $^4G_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$, соответственно. Положение максимумов полос поглощения не меняется при увеличении концентрации активатора и приводит лишь к относительному росту интенсивности поглощения, что косвенно может свидетельствовать о гомогенном распределении активатора.

Чтобы проконтролировать соответствие действительной концентрации поглощающих центров (ионы эрбия Er^{3+}) расчетным значениям, а также подтвердить отсутствие сегрегационных явлений активатора в стекле [15], проверялось выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера [16] для полос с наибольшими значениями коэффициента поглощения: 378, 521, 976 и 1532 нм (указаны позиции максимумов). График зави-

симости коэффициентов поглощения от концентрации активатора представлен на рис. 2. Полученная линейная зависимость свидетельствует о выполнении данного закона и о соответствии действительных концентраций ионов активатора расчетным значениям.

Узкие и хорошо разрешенные полосы поглощения, связанные со сверхчувствительными электронными переходами $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ и $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, также свидетельствует о гомогенности распределения активатора в исследуемых образцах. Таким образом, анализ полученных спектров оптического поглощения показал, что в исследуемых образцах не наблюдаются сегрегационные эффекты и отсутствует неоднородное уширение полос поглощения. Это свидетельствует о том, что увеличение концентрации ионов Er^{3+} не приводит к нарушению структуры стекла и не создает разнообразия локальных областей, которые

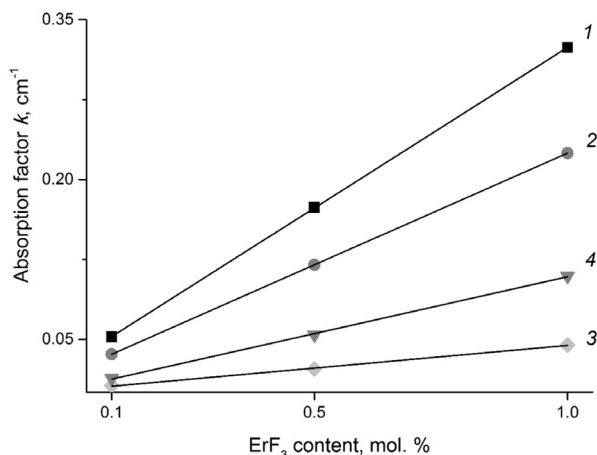


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента оптического поглощения для электронных переходов на длинах волн 378 нм (1), 521 нм (2), 976 нм (3) и 1532 нм (4) в образцах фторалюминатного стекла, активированных ионами Er^{3+}

могут занимать ионы Er^{3+} [17].

На рис. 3 приведены спектры апконверсионной люминесценции образцов активированных фторалюминатных стекол в диапазоне 450 – 900 нм, полученные при возбуждении когерентным излучением титан-сапфирового лазера на длине волны $\lambda = 975$ нм, работающего в непрерывном режиме, при температурах 300 и 77 К.

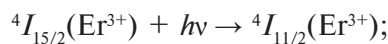
Рассмотрим спектры люминесценции, полученные при 300 К (рис. 3, а). Спектры включают три группы полос: в зеленой области с максимумами около 522 и 550 нм, в красной – 660 нм и ближней ИК-области с максимумом эмиссии около 850 нм.

Первая группа полос обусловлена электронными переходами с уровней $^2H_{11/2}$ (522 нм) и $^4S_{3/2}$ (550 нм) в основное состояние $^4I_{15/2}$. При этом данные уровни заселяются с вышележащего уровня $^2F_{7/2}$ путем механизма переноса энергии возбуждения [13]. Схема энергетических уровней иона Er^{3+} и механизм переноса энергии возбуждения при накачке излучением лазера с длиной волны $\lambda = 975$ нм представлены на рис. 3, с.

Рассмотрим подробнее механизм переноса энергии возбуждения, включающий поглощение из основного состояния, поглощение из возбужденного состояния и

обменное взаимодействие. С учетом вышеописанных актов, заселение уровня $^4F_{7/2}$ может происходить по следующей схеме:

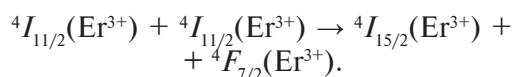
поглощение из основного состояния по реакции



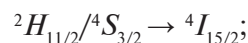
поглощение из возбужденного состояния по реакции



обменное взаимодействие, согласно реакции

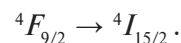


Далее, с уровня $^4F_{7/2}$ совершается безызлучательная релаксация на уровни $^4H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$, а затем реализуется излучательный переход в основное состояние по схеме



при этом максимумы пиков люминесценции позиционируются на длинах волн около 522 и 550 нм, соответственно.

Красная полоса люминесценции (660 нм) связана с электронным переходом



Заселенность уровня $^4F_{9/2}$ осуществляется с участием вышележащих энергетических уровней $^4F_{7/2}$, $^4H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ через процесс безызлучательной релаксации. С учетом многостадийности механизма заселения, населенность уровня $^4F_{9/2}$ существенно ниже, чем уровней $^4H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$, что приводит к существенно меньшей относительной интенсивности полосы люминесценции с максимумом около 660 нм.

Третья полоса люминесценции в области 850 нм обусловлена электронным переходом $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Важно обратить внимание на наличие отмеченной полосы, поскольку в данном случае реализуется переход не из возбужденного состояния в основное, а из возбужденного в нижележащее неосновное состояние. Вероятность данного процесса довольно низкая, и существенную роль в реализации перехода $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ играет величина высокочастотной границы колебательного спектра стеклообразной матри-

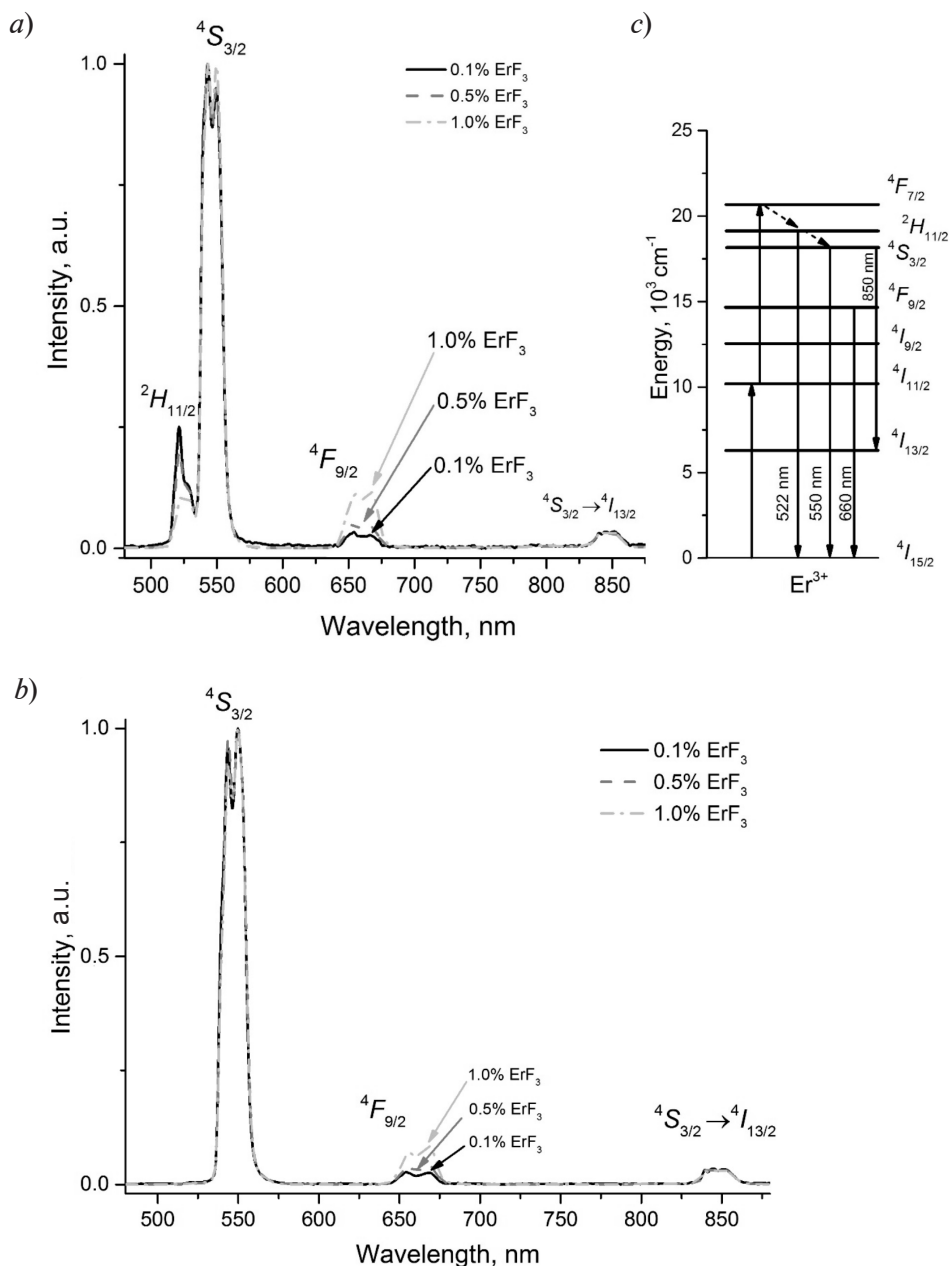


Рис. 3. Спектры апконверсионной люминесценции образцов активированного фторалюминатного стекла при 300 К (а) и 77 К (б); интенсивности люминесценции нормированы на максимум интенсивности каждого спектра; дана схема энергетических уровней иона Er^{3+} и механизм переноса энергии возбуждения (с)

цы. Необходимо отметить, что указанная полоса обнаруживается преимущественно в бескислородных стеклах, в частности фторидных [18].

Проанализируем спектры апконверсионной люминесценции, полученные при

температуре 77 К (рис. 3, б). Как и при комнатной температуре, в них присутствуют три группы полос. Положения максимумов полос люминесценции в спектре при 300 и 77 К полностью идентичны. Однако стоит отметить существенное уменьшение

интенсивности пика люминесценции в области 522 нм для всех концентраций активатора. Это явление подтверждает термическую природу заселения энергетического уровня ${}^2H_{11/2}$. При комнатной температуре уровень ${}^2H_{11/2}$ термически заселен с уровня ${}^4S_{3/2}$, но при уменьшении температуры до 77 К снижается энергия тепловых квантов, а значит и вероятность заселения уровня ${}^2H_{11/2}$. Этим можно объяснить значительное уменьшение относительной интенсивности полосы люминесценции в области 522 нм при $T = 77$ К.

Вернемся к анализу спектров люминесценции при 300 К (см. рис. 3, а). Для спектра образца 1.0 % ErF_3 характерно наименьшее значение относительной интенсивности пика люминесценции, обусловленного переходом ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (522 нм), и наибольшее для перехода ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (660 нм). Заметим, что в спектре этого образца максимальная относительная интенсивность полосы 660 нм наблюдалась как при комнатной температуре, так и при 77 К.

Данные факты можно непротиворечиво объяснить следующим образом. Увеличение концентрации активатора приводит к уменьшению среднего расстояния между оптически активными ионами и возрастанию вероятности их обменного взаимодействия, что сказывается на увеличении заселенности уровня ${}^4F_{9/2}$ и снижении относительной заселенности уровня ${}^2H_{11/2}$. Неизменная относительная интенсивность перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (850 нм) свидетельствует о том, что изменение концентрации ионов Er^{3+} не приводит к изменению механизма заселения уровня ${}^4S_{3/2}$.

Рассмотрим более подробно характеристики уровней энергии ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$. Согласно данным, полученным из спектров оптического поглощения, энергетический зазор ΔE между этими уровнями составляет примерно 770 см^{-1} . Такое низкое значение величины (существенно меньшее, чем 2000 см^{-1}) для стекол, активированных ионами Er^{3+} , приводит к тому, что относительная населенность уровней ${}^4H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ зависит от температуры [19]. Кроме того, поскольку при комнатной температуре величина ΔE превышает энергию тепловых

квантов (около 210 см^{-1}), то полосы люминесценции с двух уровней энергии не перекрываются. В итоге вышележащий уровень ${}^2H_{11/2}$ имеет меньшую населенность оптически активных ионов, чем уровень ${}^4S_{3/2}$; таким образом, уровни ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ оказываются термически связанными, и их относительные населенности подчиняются распределению Больцмана [19].

Именно это обстоятельство используется при создании оптических температурных датчиков, работающих по методике FIR (Fluorescence Intensity Ratio – отношение интенсивностей флуоресценции) [20]. Согласно указанной методике, необходимо, чтобы температурная зависимость отношения интенсивностей термически связанных уровней была пропорциональна относительной населенности уровней ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ [21]:

$$\begin{aligned} \text{FIR} &= \frac{I_H}{I_S} = \frac{g_H \sigma_H \omega_H}{g_S \sigma_S \omega_S} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \\ &= C \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (1)$$

где I_H , I_S – интенсивности пиков люминесценции, связанных с переходами ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ соответственно; параметры σ_H , σ_S , ω_H , ω_S – сечения излучения и частоты люминесцентных переходов ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; g_H , g_S – факторы вырождения уровней ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$; k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

Для получения температурных зависимостей FIR (отношение интенсивностей) исследуемых образцов были проведены измерения апконверсионной люминесценции в области температур 77 – 300 К. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 4. Следует отметить, что температурная зависимость отношения пиков флуоресценции (FIR) соответствует теоретической и имеет экспоненциальный характер. Кроме того, видно, что с увеличением температуры FIR растет для всех исследованных образцов, что свидетельствует об увеличении чувствительности. Наибольшие значения FIR в исследуемом диапазоне температур демонстрирует образец с наименьшим содержанием ионов Er^{3+} – 0.1%

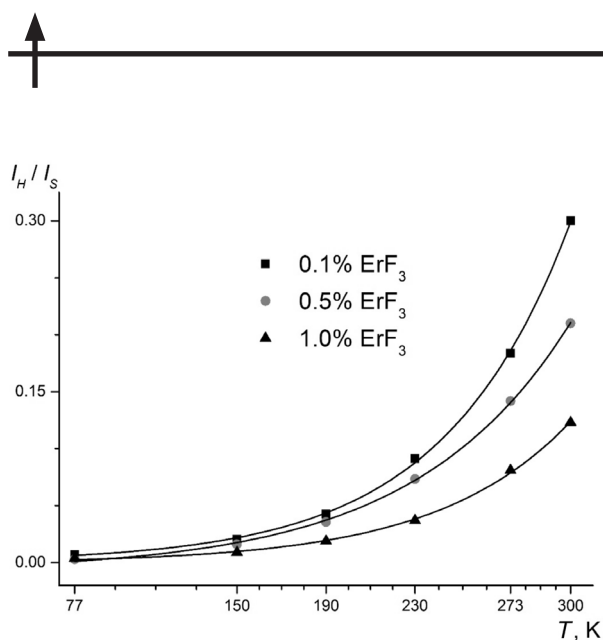


Рис. 4. Экспериментальные результаты (символы) FIR (I_H / I_S) для образцов фторалюминатных стекол с различной концентрацией активатора Er^{3+} . Сплошные линии соответствуют экспоненциальной аппроксимации в соответствии с формулой (1)

ErF_3 , что может быть связано с меньшей вероятностью обменных взаимодействий оптически активных ионов и реабсорбции излучения, которые модифицируют механизм заселения уровней $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ [11].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что среди исследованных образцов с концентрацией активаторной добавки ErF_3 в диапазоне 0,1 – 1,0 мол. % наиболее чувствительным к температурным изменениям является образец с минимальным содержанием ионов Er^{3+} .

Заключение

Проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств фторалюминатных стекол состава $98\text{MgCaSrBaYAl}_2\text{F}_{14}-2\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, активированных ионами Er^{3+} , с переменным содержанием активатора. Анализ спектров их оптического поглощения показал, что в исследуемых образцах не наблюдаются эффекты сегрегации активатора и отсутствует неоднородное уширение спектральных полос. Для наиболее интенсивных полос поглощения установлено выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера.

Получены спектры апконверсионной

люминесценции при температурах 77 и 300 К, и на основе анализа схемы энергетических уровней иона Er^{3+} предложен механизм переноса энергии возбуждения, поясняющий природу наблюдаемых полос люминесценции в видимой и ближней ИК- областях спектра. При этом ключевым моментом для появления данных полос выступает заселение энергетического уровня $^4F_{7/2}$, которое происходит двумя путями: через обменное взаимодействие и поглощение энергии электромагнитного излучения из возбужденного состояния.

Выявлено влияние концентрации ионов активатора на относительную интенсивность полосы с максимумом около 660 нм, соответствующей электронному переходу $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Явление роста относительной интенсивности указанной полосы при увеличении концентрации активатора объяснено возрастанием вероятности обменного взаимодействия между оптически активными ионами вследствие уменьшения среднего расстояния между ионами Er^{3+} .

Отношения интенсивностей полос апконверсионной люминесценции с максимумами около 522 нм и 550 нм в области температур 77 – 300 К проанализированы с применением методики FIR. Указанные полосы соответствуют переходам с термически связанных энергетических уровней $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ в основное состояние $^4I_{15/2}$. Полученные температурные зависимости отношения интенсивностей пиков флуоресценции свидетельствуют об экспоненциальном характере относительной населенности уровней $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$. Кроме того, обнаружено, что с ростом температуры для всех исследованных образцов величина FIR увеличивается и достигает своего максимального значения при 300 К. Установлено также, что при одинаковой температуре снижается отклик FIR с увеличением концентрации ионов Er^{3+} , что может быть связано с возрастающей вероятностью обменных взаимодействий между оптически активными ионами и с реабсорбцией излучения; указанные факторы приводят к модификации процесса заселения уровней $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$.

Результаты данного исследования свидетельствуют о возможности использования активированных фторалюминатных стекол исследованного состава в качестве материала для создания чувствительного элемента в оптических температурных сенсорах, основанных на методике FIR.

В области температур 77 – 300 К, наиболее чувствительным к температурным изменениям среди исследованных образцов оказался образец с минимальным содержанием ионов Er^{3+} (0,1 %).

Возможность использования фторалюминатных стекол исследуемого состава в

области высоких температур (вплоть до 600 К) и реакция образцов на такие температурные изменения требуют дальнейшего изучения.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность кандидату физико-математических наук В.А. Асееву (доцент университета ИТМО) за помощь в проведении люминесцентных измерений, а также кандидату химических наук А.В. Семенча (доцент СПбПУ) за плодотворное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thorpe M.J., Moll K.D., Jones R.J., Safdi B., Ye J. Broadband cavity ringdown spectroscopy for sensitive and rapid molecular detection // *Science*. 2006. Vol. 311. No. 5767. Pp. 1595–1599.
2. West G.F., Höfle W. Spectral attenuation of fluoride glass fibers // *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. Vol. 213–214. Pp. 189–192.
3. Khamis M.A., Ennsner K. Design of highly efficient Pr^{3+} -doped chalcogenide fiber laser // *IEEE Photonics Technology Letters*. 2017. Vol. 29. No. 18. Pp. 1580–1583.
4. Chen H., Chen F., Wei T., Liu Q., Shen R., Tian Y. Ho^{3+} -doped fluorophosphate glasses sensitized by Yb^{3+} for efficient 2 μm laser applications // *Opt. Commun.* 2014. Vol. 321. Pp. 183–188.
5. Paul M.C., Bysakh S., Das Sh., et al. Recent developments in rare-earths-doped nano-engineered glass based optical fibers for high power fiber lasers // *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 75. No. 4. Pp. 195–208.
6. Tang G., Yang Z., Luo L., Chen W. Dy^{3+} -doped chalcogenide glass for 1.3- μm optical fiber amplifiers // *J. Mater. Res.* 2008. Vol. 23. No. 4. Pp. 954–961.
7. Fu J., Kobayashi M., Sugimoto S., Parker J.M. Eu^{3+} -activated heavy scintillating glasses // *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43. No. 6. Pp. 1502–1508.
8. Haouari M., Maaoui A., Saad N., Bulou A. Optical temperature sensing using green emissions of Er^{3+} -doped fluoro-tellurite glass // *Sensors and Actuators. A : Physical*. 2017. Vol. 261. Pp. 235–242.
9. Cai Z., Hue-Yin Xu, Yang S.L., Feron P., Stephan G.M., Mortier M. Micrometer-sized point temperature sensor in Er: ZBLALiP // *Proc. SPIE*. 2002. Vol. 4919. No. (20 Sept). Pp. 501–507.
10. Brites C.D.S., Lima P.P., Silva N.J.O., Millán A., Amaral V.S., Palacio F., Carlos L.D. Thermometry at the nanoscale // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4. No. 16. Pp. 4799–4829.
11. León-Luis S.F., Rodríguez-Mendoza U.R., Haro-González P., Martín I.R., Lavín V. Role of the host matrix on the thermal sensitivity of the Er^{3+} luminescence in optical temperature sensors // *Sensors and Actuators. B: Chemical*. 2012. Vol. 174. Pp. 176–186.
12. Сироткин С.А., Сысоев Д.С., Бочарова Т.В., Зиатдинов А.М., Клинков В.А., Лобода В.В., Тагильцева Н.О. Спектроскопические свойства стекол фторалюминатных систем с малыми добавками метафосфата бария, активированных ионами редкоземельных элементов // *Физика и химия стекла*. 2015. Т. 41. № 3. С. 357–365.
13. Klinkov V.A., Semench A.V., Tsimerman E.A. Advanced materials for fiber communication systems // *Internet of Things, Smart Spaces, and Next Generation Networks and Systems*. 17th Intern. Conf. Russia. St. Petersburg, Aug. 28 –30, 2017. Proc. Springer, Pp. 184–195.
14. Dieke G.H., Satten R.A. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals // *Amer. J. Phys.* 1970. Vol. 38. No. 3. Pp. 399–400.
15. Дмитриук А.В., Карапетян Г.О., Максимов Л.В. Сегрегация активатора и ее спектроскопические следствия // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1975. Т. 22. № 1. С. 153–182.
16. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Наука, 1976. 567 с.
17. Малов А.В., Марычев М.О., Рябочкина П.А., Сомов Н.В., Ушаков С.Н., Чупрунов Е.В. Спектроскопические и структурные свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных ионами Er^{3+} // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2008. № 6. С. 46–52.
18. Catunda T., Nunes L.A.O., Florez A.,



Messaddeq Y., Aegerter M.A. Spectroscopic properties and upconversion mechanisms in Er³⁺-doped fluorindate glasses // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. No. 10. Pp. 6065–6070.

19. Maurice E., Baxter G., Monnom G., Dussardier B., Saïssy A., Ostrowsky D.B. Thermalization effects between upper levels of green fluorescence in Er-doped silica fibers // Opt. Lett.

1994. Vol. 19. No. 13. Pp. 990–992.

20. Rai V.K. Temperature sensors and optical sensors // Appl. Phys. B. 2007. Vol. 88. No. 2. Pp. 297–303.

21. Rai V.K., Rai S.B. A comparative study of FIR and FL-based temperature sensing schemes: an example of Pr³⁺ // Appl. Phys. B. 2007. Vol. 87. No. 2. Pp. 323–325.

Статья поступила в редакцию 19.01.2018, принята к публикации 30.01.2018.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

КЛИНКОВ Виктор Артемович — аспирант Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
klinkovvictor@yandex.ru

REFERENCES

[1] M.J. Thorpe, K.D. Moll, R.J. Jones, et al., Broadband cavity ringdown spectroscopy for sensitive and rapid molecular detection, Science. 311 (5767) (2006) 1595–1599.

[2] G.F. West, W. Höfle, Spectral attenuation of fluoride glass fibers, J. Non-Cryst. Solids. 213–214 (1997) 189–192.

[3] M.A. Khamis, K. Ennsner, Design of highly efficient Pr³⁺-doped chalcogenide fiber laser, IEEE Photonics Technology Letters. 29 (18) (2017) 1580–1583.

[4] H. Chen, F. Chen, T. Wei, et al., Ho³⁺-doped fluorophosphate glasses sensitized by Yb³⁺ for efficient 2 μm laser applications, Opt. Commun. 321 (2014) 183–188.

[5] M.C. Paul, S. Bysakh, Sh. Das, et al., Recent developments in rare-earths doped nano-engineered glass based optical fibers for high power fiber lasers, Trans. Ind. Ceram. Soc. 75 (4) (2016) 195–208.

[6] G. Tang, Z. Yang, L. Luo, W. Chen, Dy³⁺-doped chalcogenide glass for 1.3-μm optical fiber amplifiers, J. Mater. Res. 23 (4) (2008) 954–961.

[7] J. Fu, M. Kobayashi, S. Sugimoto, J.M. Parker, Eu³⁺-activated heavy scintillating glasses, Mater. Res. Bull. 43 (6) (2008) 1502–1508.

[8] M. Haouari, A. Maaoui, N. Saad, A. Bulou, Optical temperature sensing using green emissions of Er³⁺ doped fluoro-tellurite glass, Sensors and Actuators, A: Physical. 261 (2017) 235–242.

[9] Z.P. Cai, Hue-Yin Xu, S.L. Yang, et al., Micrometer-sized point temperature sensor in Er: ZBLALiP, Proc. SPIE. 4919 (20 Sept.) (2002) 501–507.

[10] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, et al., Thermometry at the nanoscale, Nanoscale. 4 (2014) 4799–4829.

[11] S.F. León-Luis, U.R. Rodríguez-Mendoza, P. Haro-González, et al., Role of the host matrix on the thermal sensitivity of the Er³⁺ luminescence in optical temperature sensors, Sensors and Actuators. B: Chemical. 174 (2012) 176–186.

[12] S.A. Sirotkin, D.S. Sysoev, T.V. Bocharova, et al., Spectroscopic properties of the glass of fluoroaluminate systems with small additives of barium metaphosphate activated with the ions of rare-earth elements, Glass Phys. Chem. 41 (3) (2015) 265–271.

[13] V.A. Klinkov, A.V. Semenchka, E.A. Tsimmerman, Advanced materials for fiber communication systems, Internet of Things, Smart Spaces, and Next Generation Networks and Systems, 17th Intern. Conf., Russia, St. Petersburg, Aug. 28 – 30, 2017. Proc., Springer, Pp. 184–195.

[14] G.H. Dieke, R.A. Satten, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, Am. J. Phys. 38 (3) (1970) 399–400.

[15] A.V. Dmitryuk, G.O. Karapetyan, L.V. Maksimov, Phenomenon of activator segregation and its spectroscopic consequences, J. Appl. Spectroscopy. 22 (1) (1975) 119–141.

[16] G.S. Landsberg, Optika [Optics], Moscow, Nauka, 1976.

[17] A.V. Malov, M.O. Marychev, P.A. Ryabochkina, et al., Spektroskopicheskiye i strukturnyye svoystva kristallov kaltsiy-niobiyye-galliyevogo granata, aktivirovannykh ionami Er³⁺ [Spectroscopic and structural properties of Er³⁺-doped calcium-niobium-gallium garnet crystals], Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo. (6) (2008) 46–52.

[18] T. Catunda, L.A.O. Nunes, A. Florez, et al., Spectroscopic properties and upconversion

mechanisms in Er^{3+} -doped fluorindate glasses, Phys. Rev. B. 53 (10) (1996) 6065–6070.

[19] E. Maurice, G. Baxter, G. Monnom, et al., Thermalization effects between upper levels of green fluorescence in Er-doped silica fibers, Opt. Lett. 19 (13) (1994) 990–992.

[20] V.K. Rai, Temperature sensors and optical sensors, Appl. Phys. B. 88 (2) (2007) 297–303.

[21] V.K. Rai, S.B. Rai, A comparative study of FIR and FL based temperature sensing schemes: an example of Pr^{3+} , Appl. Phys. B. 87 (2) (2007) 323–325.

Received 19.01.2018, accepted 24.01.2018.

THE AUTHOR

KLINKOV Victor A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

klinkovvictor@yandex.ru