

Влияние кросс-релаксационного обмена между ионами на динамику формирования и релаксации ап-конверсионной люминесценции

М. В. Корольков

*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: korolkovmv@yahoo.com*

Исследована динамика ап-конверсионной люминесценции (АКЛ), изменения времени установления стационарного режима и скорости релаксации возбужденных уровней, обусловленное кросс-релаксационным обменным взаимодействием между редкоземельными ионами (РЗИ) при различных схемах и мощности возбуждения лазерным излучением для 3-х уровневой модели переходов РЗИ ($\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$) и 8 уровневой модели для $\text{Tm}^{3+}:\text{LiYF}_4$.

Ключевые слова: ап-конверсионная люминесценция; редкоземельные ионы; кросс-релаксационные взаимодействия; время релаксации.

The effect of cross-relaxation exchange between ions on the dynamics of up-conversion luminescence formation and relaxation

M. V. Korolkov

*B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: korolkovmv@yahoo.com*

The dynamics of up-conversion luminescence (UCL) and modifications of the population decay rates due to cross-relaxation exchange interactions between rare-earth ions were studied for different excitation regimes, in particular, pumping power and pulse lengths. The analysis was based on numerical simulation of the UCL dynamics for model 3-level ($\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$) and 8-level ($\text{Tm}^{3+}:\text{LiYF}_4$) transition schemes.

Keywords: up-conversion luminescence; rare earth ions; cross-relaxation interactions; relaxation time.

Введение

Ап-конверсионная люминесценция (АКЛ) ионов редкоземельных элементов (РЗИ) позволяет преобразовывать возбуждающее инфракрасное излучение в излучение видимого и ультрафиолетового диапазонов [1]. В большинстве приложений ап-конверсионные процессы (АКП) формируются в различных средах (кристаллах, стеклах и керамике, нанопорошках и наночастицах, оптических волокнах и тонких пленках), допированных РЗИ. Эти среды широко применяются в современных фотоэлектрических устройствах и преобразователях солнечной энергии [2], сенсорах температуры [3], в многоцветной печати, дисплеях и технологиях защиты [4] а также в лазерных системах [1, 5]. Новые горизонты открыло использование АКП в наночастицах для решения задач оптогенетики, биовизуализации, оптического контроля активности нейронов, т. е. в области так называемой «тераностики», сочетающей терапию с сенсорикой [6]. Особо следует отметить использование наночастиц, в которых АКП достигают высоких степеней нелинейности и реализуется

сверхразрешающая визуализация [7, 8]. Для возбуждения АКП используется как непрерывное, так и импульсное вплоть до фемтосекундной длительности возбуждающее излучение, что обеспечивает большую мощность возбуждающих импульсов, стимулирует возникновение нелинейных процессов, влияющих на кинетику АКЛ и временную иерархию АКП [9].

В данной работе проведено численное моделирование динамики ап-конверсионной люминесценции на примере 3-х уровневой ($\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$) и 8 уровневой ($\text{Tm}^{3+}:\text{LiYF}_4$) схем переходов ионов редкоземельных элементов, допированных в кристаллы иттрий-литиевого фторида. Основной акцент сделан на анализе фронтов затухания люминесценции.

1. Скорости релаксации АКЛ: 3-х уровневая модель

В этом разделе рассматривается возможность увеличения скорости релаксации АКЛ за счет изменения условий протекания АКП, таких как интенсивность возбуждающих лазерных импульсов, концентрация РЗИ (эффективность кросс-релаксационного взаимодействия), а также длительность возбуждающего излучения t_p . Рассмотрим возможность оптимизации на примере 3-х уровневой модели, которая содержит минимальное число уровней, позволяющих описывать АКЛ и АКП в РЗИ. В качестве примера используем реалистические значения параметров, подобранных для ионов неодима, допированных в кристалл иттрий-литиевого фторида ($\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$), путем сопоставления результатов численного моделирования с экспериментальными данными в работе [10]. Это скорости релаксации $W_2 = 1905 \text{ с}^{-1}$, $W_3 = 20000 \text{ с}^{-1}$, $W_{31} = bW_3 = 4000 \text{ с}^{-1}$, $W_{32} = (1-b)W_3 = 16000 \text{ с}^{-1}$, $b = 0.2$, параметр, характеризующий кросс-релаксационное обменное взаимодействие ионов неодима $s = 15600 \text{ с}^{-1}$, скорости накачки R_2 , изменяющуюся от 0 до 7000 с^{-1} в канале $2 \rightarrow 3$ (при этом $R_2 = 4100 \text{ с}^{-1}$ соответствует 22 мВт). Отметим, что в канале $1 \rightarrow 2$ накачка существенно меньше $R_1 = R_2 / 5882$ (см. рис. 1 в работе [10]). Эти параметры для W_i , b и $R_2/R_1 = 5882$ использовались в расчетах. Мы варьируем параметры s и R_2 . Система уравнений, описывающая динамику населенностей 3-х уровневой модели АКП, имеет следующий вид:

$$\dot{n}_1 = -R_1 n_1 + W_{21} n_2 + W_{31} n_3 - s n_1 n_3 \quad (1a)$$

$$\dot{n}_2 = R_1 n_1 - (W_{21} + R_2) n_2 + W_{32} n_3 + 2s n_1 n_3 \quad (1б)$$

$$\dot{n}_3 = R_2 n_2 - W_{31} n_3 - W_{32} n_3 - s n_1 n_3 \quad (1в)$$

где n_i – населенности рабочих уровней иона неодима [10]). Из (1в) видно, что реальная скорость релаксации 3-го уровня $G_e = (W_3 + s \cdot n_1)$ в момент $t = t_p$ выключения накачки ($R_{1,2}(t \geq t_p) \equiv 0$) зависит как от времени релаксации самого третьего уровня W_3 , эффективности кросс-релаксационного переноса энергии s между переходами $3 \rightarrow 2$ и $1 \rightarrow 2$, так и от населенности первого уровня (см. рис. 1). При этом величина населенности первого уровня $n_1(t = t_p)$, входящая в выражение для G_e , может существенно зависеть от времени, что определяется как скоростями накачки R_1 и R_2 , так и параметром s , характеризующим обменное взаимодействие. На рис. 1 представлена зависимость параметра G_e для населенности уровня n_3 при значении скорости

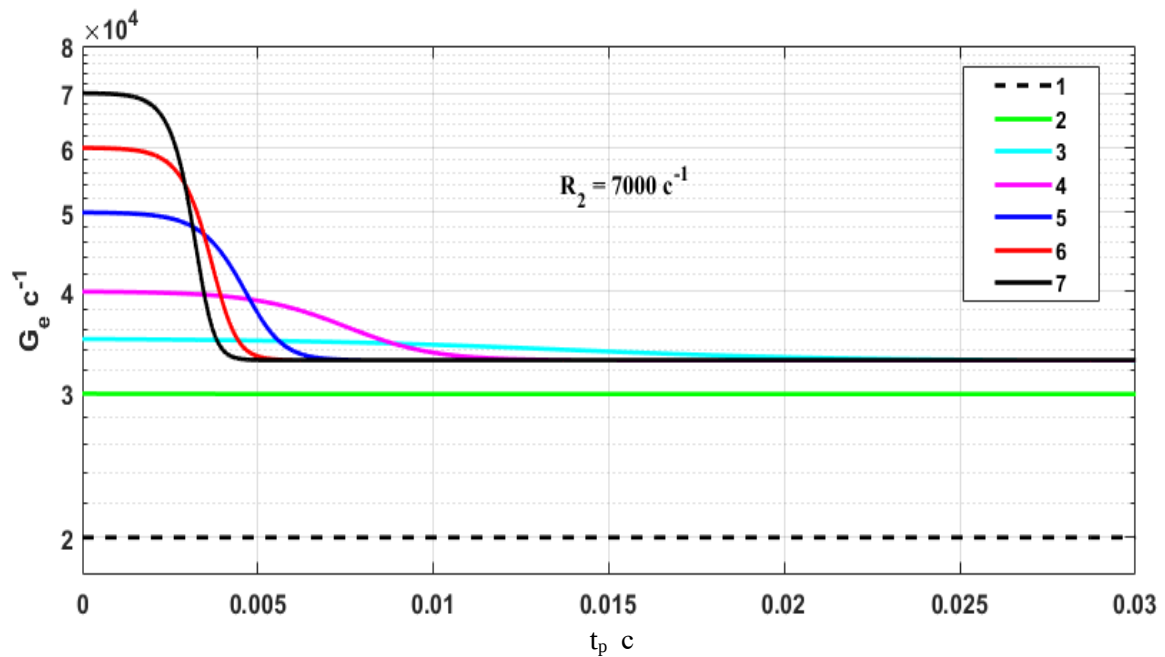


Рис. 1. Скорость релаксации G_e населенности n_3 в момент окончания лазерного импульса t_p . Параметру $s = 0, 10000, 15000, 20000, 30000, 40000$ и 50000 c^{-1} соответствуют кривые 1–7

накачки $R_2 = 7000 \text{ c}^{-1}$ и набора значений параметра s в момент окончания t_p импульсов накачки $R_{1,2}$.

Отметим, что скорость релаксации не зависит от длительности импульса накачки t_p при отсутствии обменного взаимодействия ($s = 0$ и $G_e = W_3$), и практически не зависит от t_p , если населенность возбужденных уровней мала, т. е. при

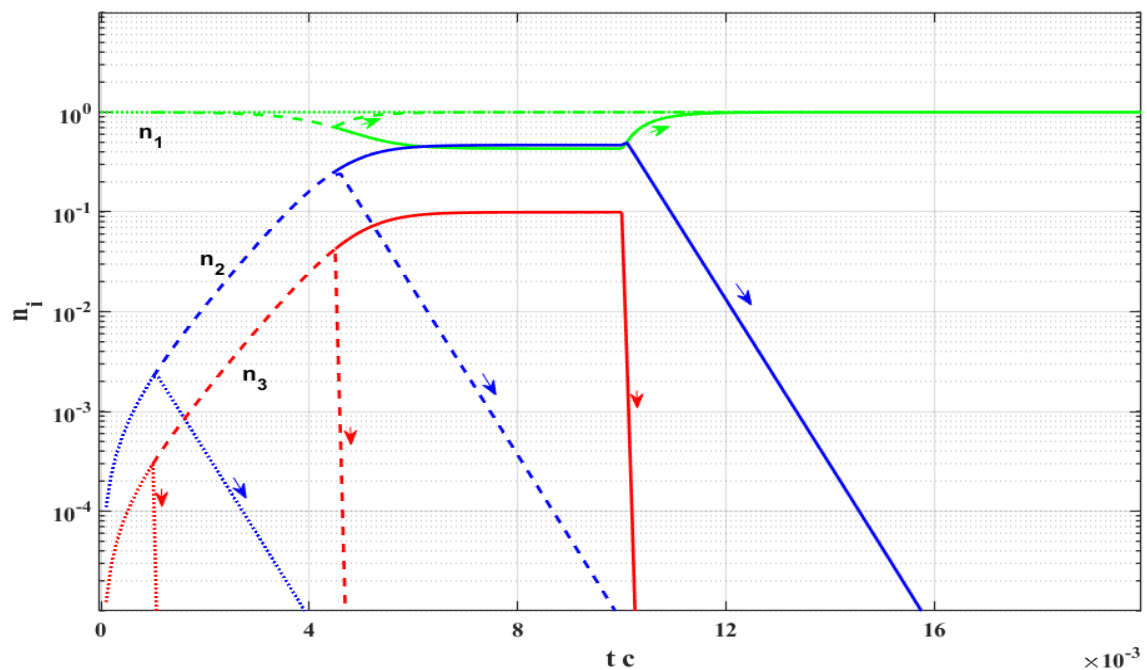


Рис. 2. Динамика населенности 3-х уровневой системы при $s = 3000 \text{ c}^{-1}$ и $R_2 = 7000 \text{ c}^{-1}$ ($R_1 = R_2 / 5882$) для трех длительностей импульсов накачки $t_p = 0.001, 0.0045$ и 0.01 c

$n_1 \approx 1$ имеем $G_e = (W_3 + s \cdot n_1) \approx (W_3 + s)$, см. кривая 2 ($s = 10000 \text{ с}^{-1}$ и $R_2 = 7000 \text{ с}^{-1}$) на рис. 1. При уменьшении скорости накачки до $R_2 = 3000 \text{ с}^{-1}$ населенность $n_1 \approx 1$ уже и при $s = 10000 - 40000 \text{ с}^{-1}$ и $G_e \approx (W_3 + s)$ и не зависит от t_p . Это приводит к практически экспоненциальному распаду населенности n_3 и затуханию АКЛ с $G_e \approx (W_3 + s)$. В представленных на рис. 1 случаях такой же экспоненциальный распад со скоростью $G_e = (W_3 + s)$ может наблюдаться и при $s > 1500 \text{ с}^{-1}$ при $t_p \leq 0.002 \text{ с}^{-1}$, но распад может стать уже не экспоненциальным при $s > 1500 \text{ с}^{-1}$ и $t_p > 0.005 \text{ с}^{-1}$. В общем случае, скорость распада третьего уровня $G_e(t) = W_3 + s \cdot n_1(t)$ может существенно меняться со временем, но распад может оставаться почти экспоненциальным, если скорость распада второго уровня много меньше, чем третьего. Этот случай показан на рис. 2, где продемонстрированы скорости затухания уровней системы для случая, представленного на рис. 1 (кривая 5). Здесь скорость затухания населенности n_2 существенно меньше, чем n_3 , и за время падения населенности n_3 на два порядка, населенности n_2 и n_1 практически не меняются. В случае же, когда скорость распада уровня n_2 сравнима или даже больше, чем уровня n_3 то распад будет существенно не экспоненциальный. В момент t_p скорость распада $G_e(t) = W_3 + s \cdot n_1(t_p)$ будет меньше, а по мере протекания процесса распад может ускориться до $G_e = W_3 + s$.

2. Скорости релаксации АКЛ: АКЛ: 8-х уровневая модель

Для анализа влияния процессов кросс-релаксационного переноса энергии на скорости релаксации АКЛ в РЗИ с большим числом уровней и каналов обмена энергии между ионами, мы воспользовались данными для 8-ми уровневой модели, представленными в работе [11]. Как и в случае 3-х уровневой системы, скорости релаксации $n_i(t)$ зависят не только от интенсивности возбуждающего излучения и его схемы, но и от длительности импульса t_p . На рис. 3 приведена динамика

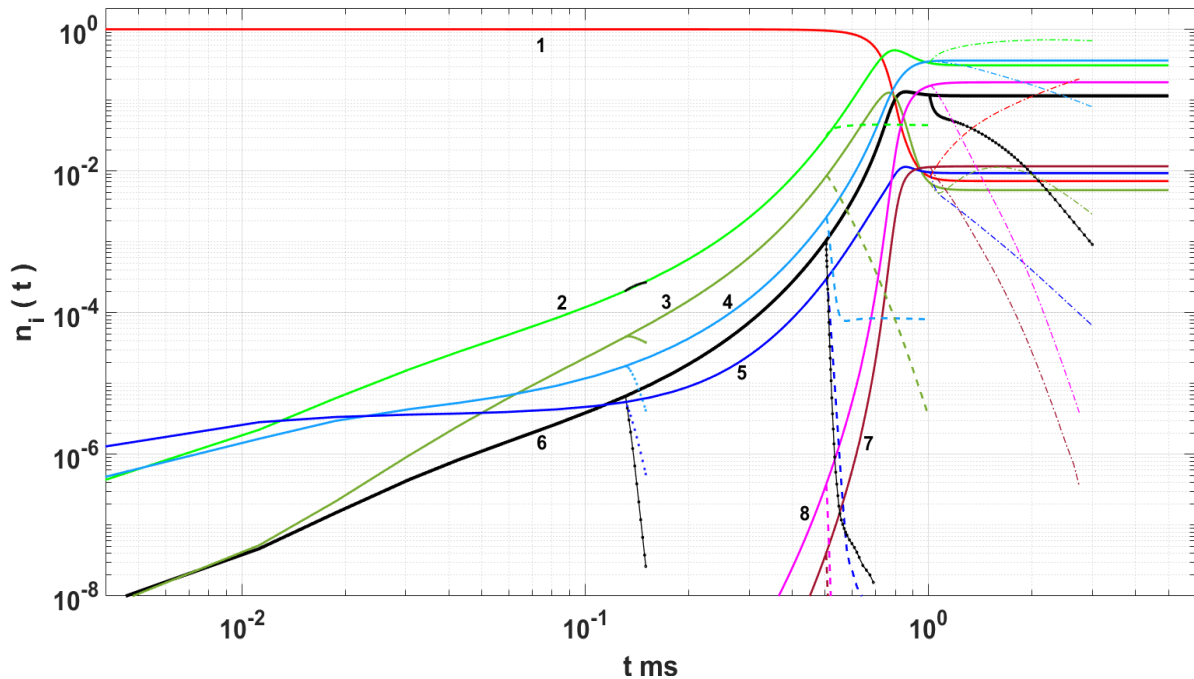


Рис. 3. Динамика населенности 8-и уровней иона $\text{Tm}^{3+}:\text{LiYF}_4$ при накачке в каналах $B_{15} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{кВт мс})$ и $B_{26} = 10 \text{ см}^2/(\text{кВт мс})$ при соотношении концентраций $N_{\text{Tm}}/N_{\text{Y}} = n_0 = 0.1$. Релаксация n_i приведена для 3-х значений $t_p \approx 0.13, 5.03$ и 1.0 мс

населённости всех уровней для накачки в каналах $B_{15} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{кВт мс})$ и $B_{26} = 10 \text{ см}^2/(\text{кВт мс})$ при соотношении концентраций $N_{\text{Tm}}/N_{\text{Y}} = n_0 = 0.1$ (см. подробнее в работе [11]). Для трех времен длительности импульса накачки $t_p \approx 0.13, 5.03$ и 1.0 мс (импульсы прямоугольные: $B_{ij}(t < t_p) = B_{ij}$, $B_{ij}(t \geq t_p) = 0$) показана динамика релаксации населенности всех уровней иона тулия. Отметим неэкспоненциальность распада уровней $n_{3,4,5,6,7,8}(t > t_p)$ для $t_p \approx 5.03$ мс и 1.0 мс. При этом скорость релаксации верхних уровней ($n_{i \geq 3}$), больше при $t_p \approx 0.13$ мс. Отметим, что типичные скорости релаксации

$$G_i(t_1, t_2) = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{n_i(t_2)}{n_i(t_1)}, \quad (2)$$

населенностей высоко возбужденных уровней $n_{6,7,8}(t > t_p)$ при t_2 и t_1 близких к $t_p \approx 0.13$ мс составляли $G_8 \approx 460 \text{ мс}^{-1}$, $G_7 \approx 650 \text{ мс}^{-1}$, $G_6 \approx 260 \text{ мс}^{-1}$; для $t_p \approx 0.5$ мс $G_8 \approx 170 \text{ мс}^{-1}$, $G_7 \approx 230 \text{ мс}^{-1}$, $G_6 \approx 275 \text{ мс}^{-1}$, а в стационарном режиме $t_p \approx 1$ мс стали $G_8 \approx 1.5 \text{ мс}^{-1}$, $G_7 \approx 6 \text{ мс}^{-1}$ и $G_6 \approx 27 \text{ мс}^{-1}$. При других уровнях накачки G_i существенно отличаются, но лежат тоже внутри этого диапазона. Значения G_6 меняются от 10 мс^{-1} , не достигая 260 мс^{-1} , что значительно превышает скорости излучательной w_i и безызлучательной g_i релаксации этих уровней в отсутствии обменного взаимодействия ($w_6 = 0.93 \text{ мс}^{-1}$, $g_6 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ мс}^{-1}$)

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № Ф24МН-001)

Библиографические ссылки

1. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // *Chemical Reviews*. 2004. Vol. 104. P. 139–173.
2. *Goldschmidt J. C., Fischer S.* Upconversion for Photovoltaics – a Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement // *Adv. Optical Mater.* 2015. Vol. 3. P. 510–535.
3. Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and applications / A. Nexha [et al.] // *Nanoscale* 2021. Vol. 13. P. 7913–7987.
4. *Yao W.* Tunable emissions of upconversion fluorescence for security applications / W. Yao, Q. Tian, W. Wu // *Adv. Opt. Mater.* 2019. Vol. 7. P. 1801171.
5. *Scheps R.* Upconversion laser processes // *Prog. Quant. Electr.* 1996. Vol. 20. P. 271–358.
6. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. / G. Chen [et al.] // *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114, iss. 10. P. 5161–5214.
7. Nanoparticles for super-resolution microscopy and single-molecule tracking / Jin D. [et al.] // *Nature methods*. 2018. Vol. 15, №. 6. P. 415–423.
8. Giant nonlinear optical responses from photon-avalanching nanoparticles / Lee C. [et al.] // *Nature*. 2021. Vol. 589, № 7841. P. 230–235.
9. Kinetic characteristics of up-conversion luminescence in fluorophosphate glasses doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ions, excited by CW and pulsed femtosecond infrared radiation / G. Munkhbayar [et al.] // *Scientific transaction of the National University of Mongolia. Physics*. 2024. Vol. 36, №. 605. P. 45–49.
10. *Joubert, M. F.* Model of the photon-avalanche effect / M. F. Joubert, S. Guy, B. Jacquie. // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48. P. 10031–10037.
11. Cascade–Avalanche Up-Conversion in Tm^{3+} :YLF Crystals / E. Yu. Perlin [et al.] // *Opt. and Spectroscopy*. 2001. Vol. 90, N 5. P. 772–781.