

УДК 535.37;620.3

АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ АЛЮМИНАТА ГАДОЛИНИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ

Юмашев К. В.

Белорусский национальный технический университет

Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Исследована ап-конверсионная люминесценция нанокристаллов алюмината гадолия, активированного ионами европия и иттербия, в видимой области спектра. Предложен механизм наблюдаемой ап-конверсионной люминесценции, предполагающий вовлечение двух фотонов в данный процесс. Определены эффективность и скорость переноса энергии от ионов иттербия к ионам европия.

Ключевые слова: нанокристаллы, ионы европия и иттербия, ап-конверсионная люминесценция, перенос энергии.

AP-CONVERSION LUMINESCENCE OF GADOLINIUM ALUMINATE NANOCRYSTALS DOPED WITH YTTERBIUM AND EUROPIUM IONS

Yumashev K.

Belarusian National Technical University

Minsk, Republic of Belarus

Abstract. The up-conversion luminescence of gadolinium aluminate nanocrystals doped with europium and ytterbium ions was studied in the visible spectrum region. A mechanism for the observed up-conversion luminescence has been proposed, suggesting the involvement of two photons in this process. The efficiency and rate of energy transfer from ytterbium to europium ions were determined.

Key words: nanocrystals, europium and ytterbium ions, up-conversion luminescence, energy transfer.

Адрес для переписки: Юмашев К. В., пр. Независимости, 65/17, г. Минск 220113, Республика Беларусь
e-mail: kyumashev@bntu.by

В настоящей работе представлены результаты исследования ап-конверсионной люминесценции нанокристаллов алюмината гадолия, активированного ионами иттербия и европия (Yb, Eu: GdAlO₃). Данный европий-содержащий материал является перспективной средой для люминофоров, излучающих в красной области спектра.

На рисунке 1 представлен спектр ап-конверсионной люминесценции образца Yb, Eu: GdAlO₃ в видимой области спектра. Возбуждение осуществлялось в полосу поглощения ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ионов иттербия Yb³⁺ на длине волны 960 нм (волновое число 10417 см⁻¹) излучением лазерного диода InGaAs. Наблюдаемые полосы люминесценции связаны с переходами из метастабильного возбужденного состояния 5D_0 в состояния 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) иона европия Eu³⁺. Полосы при 17390 см⁻¹ (575 нм), 16950 см⁻¹ (590 нм), 16210 см⁻¹ (617 нм), 15385 см⁻¹ (650 нм), 14490 см⁻¹ (690 нм) относятся к переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, соответственно. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ запрещен правилами отбора, и эта полоса крайне слаба. Полоса ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ содержит два локальных пика при 17007 см⁻¹ (588,0 нм) и 16842 см⁻¹ (593,8 нм). Для полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ наблюдаются два локальных пика при 16353 см⁻¹ (611,5 нм), 16042 см⁻¹ (623,4 нм). Для полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ наблюдается пик при 15352 см⁻¹ (651,4 нм) и слабовыраженное плечо при 15453 см⁻¹ (647,1 нм). Полоса ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ расщепляется на три локальных пика при 14735 см⁻¹ (678,7 нм), 14485 см⁻¹ (690,4 нм) и 14269 см⁻¹ (700,8 нм).

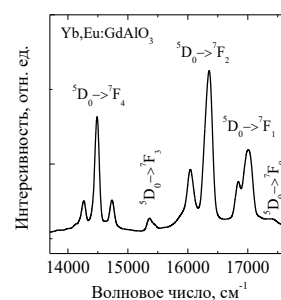


Рисунок 1 – Спектр ап-конверсионной люминесценции образца Yb, Eu: GdAlO₃ при возбуждении излучением с длиной волны 960 нм (волновое число 10417 см⁻¹)

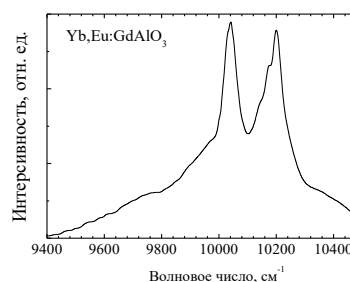


Рисунок 2 – Спектр люминесценции образца Yb, Eu: GdAlO₃ в ближнем ИК-диапазоне (переход ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ иона Yb³⁺). Длина волны возбуждения 960 нм (волновое число 10417 см⁻¹)

На рисунке 2 приведен спектр люминесценции ионов иттербия Yb³⁺ (переход ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) для образца Yb, Eu: GdAlO₃ (длина волны возбужде-

ние 960 нм). Люминесценция наблюдается в спектральной области 9400–10500 см⁻¹ (952–1064 нм), в которой доминируют два интенсивных пика при 10141,6 см⁻¹ (995,9 нм) и 10198,9 см⁻¹ (980,5 нм).

Наблюдаемый ап-конверсионный процесс можно описать с помощью схемы, приведенной на рисунке 3.

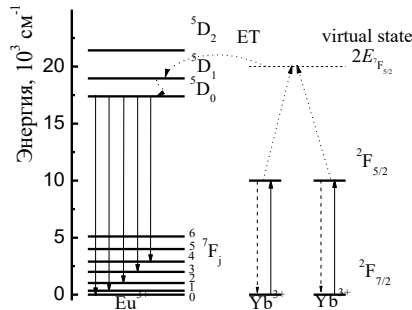


Рисунок 3 – Схема уровней энергии ионов Eu³⁺ и Yb³⁺ с указанием люминесцентных переходов и ⁵D₀→⁷F_J иона Eu³⁺ и предложенного механизма переноса энергии Yb³⁺→Eu³⁺ в образце Yb:Eu:GdAlO₃

Энергия возбужденного состояния ²F_{5/2} иона иттербия Yb³⁺ примерно в два раза меньше энергии метастабильного состояния ⁵D₀ иона европия Eu³⁺. Вследствие этого прямой перенос энергии (ЕТ) от ионов иттербия к ионам европия происходить не может. Однако в образце Yb:Eu:GdAlO₃ два близко расположенных иона Yb³⁺ могут образовать пару с «виртуальным» возбужденным уровнем энергии. Энергия этого уровня энергии будет равна удвоенной энергии состояния ²F_{5/2} иона иттербия, что близко к энергии ⁵D₁ состояния иона европия Eu³⁺. Таким образом, становится возможным кооперативный перенос энергии от возбужденной пары ионов иттербия Yb³⁺ к одному иону европия Eu³⁺. За этим процессом следует быстрая безызлучательная релаксация в метастабильное состояние ⁵D₀ иона европия, из которого в дальнейшем происходят излучательные переходы в состояния ⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4), приводящие к наблюдаемой ап-конверсионной люминесценции.

Эффективность η_{ЕТ} кооперативного переноса энергии Yb³⁺ → Eu³⁺ можно определить с помощью выражения [1]

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{Yb, Eu}}{\tau_{Yb}}, \quad (1)$$

где τ_{Yb} – время жизни в возбужденном состоянии ионов иттербия Yb³⁺ для образца, активированного только ионами Yb³⁺, а τ_{Yb, Eu} – время жизни в возбужденном состоянии ионов Yb³⁺ для образца, со-активированного ионами иттербия Yb³⁺ и европия Eu³⁺. В рассматриваемом случае ионы иттербия выступают в качестве ионов-доноров, передающих энергию ионам европия (ионам-акцепторам). Времена жизни τ_{Yb} и τ_{Yb, Eu} определялись путем

измерения кинетики затухания люминесценции ионов иттербия для соответствующих образцов.

На рисунке 4 приведена кинетика затухания люминесценции иона Yb³⁺ (переход ²F_{5/2}→²F_{7/2}) для образцов Yb:GdAlO₃ и Yb:Eu:GdAlO₃. Возбуждение люминесценции производилось на длине волны 960 нм (волновое число 10417 см⁻¹), а регистрация – на длине волны 995 нм (волновое число 10050 см⁻¹). Для обоих образцов кинетика затухания люминесценции не является моноэкспоненциальной и может быть описана двухэкспоненциальной функцией

$$I(t) = I_1(t) + I_2(t) = I_{10}\exp(-t/\tau_1) + I_{20}\exp(-t/\tau_2),$$

где I(t) – интенсивность люминесценции.

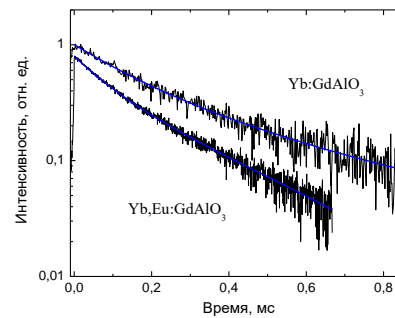


Рисунок 4 – Кинетика затухания люминесценции иона Yb³⁺ (переход ²F_{5/2}→²F_{7/2}) на длине волны 995 нм (волновое число 10050 см⁻¹) для образцов Yb:GdAlO₃ и Yb:Eu:GdAlO₃. Длина волны возбуждения 960 нм (волновое число 10417 см⁻¹). Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных двухэкспоненциальной функцией с помощью метода наименьших квадратов. Коэффициент детерминации R² = 0,9778 (Yb: GdAlO₃) и 0,9957 (Yb, Eu: GdAlO₃)

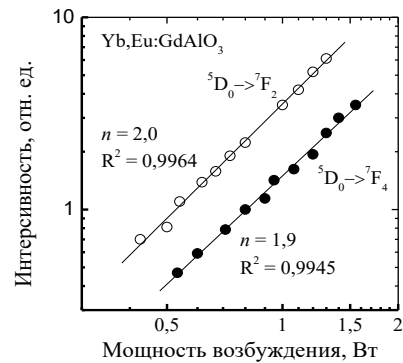


Рисунок 5 – Зависимость интенсивности ап-конверсионной ⁵D₀→⁷F₂ и ⁵D₀→⁷F₄ люминесценции ионов Eu³⁺ от мощности возбуждения (в логарифмическом масштабе) для образца Yb:Eu:GdAlO₃. Длина волны возбуждения 960 нм (волновое число 10417 см⁻¹). Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация экспериментальных зависимостей функцией I_{UCL} ~ Pⁿ

Для образца Yb:GdAlO₃ времена быстрой и медленной компонент затухания составляют (τ_{Yb})₁ = 0,14 мс и (τ_{Yb})₂ = 0,41 мс. Для образца Yb, Eu:GdAlO₃ времена затухания (τ_{Yb, Eu})₁ = 0,090 мс и

$(\tau_{Yb, Eu})_2 = 0,30$ мс. Относительный вклад быстрой компоненты затухания в общий общую интенсивность люминесценции $[\int I_1(t)dt]/[\int I(t)dt] = I_{10}\tau_1/(I_{10}\tau_1 + I_{20}\tau_2)$ составляет 26,5 % (Yb:GdAlO₃) и 22,0 % (Yb, Eu:GdAlO₃). Быструю компоненту τ_1 затухания можно связать с ионами иттербия, находящимися в аморфной фазе и дефектах кристаллической решетки, а медленную компоненту τ_2 затухания отнести к ионам иттербия в нанокристаллах GdAlO₃. Если для оценки эффективности η_{ET} переноса энергии в выражении (1) использовать значения медленных компонент затухания люминесценции, то получаем $\eta_{ET} = 27$ %. Если же использовать значения средних времен затухания люминесценции $(\tau_{Yb})_{cp} = 0,255$ мс $(\tau_{Yb, Eu})_{cp} = 0,183$, то эффективность $\eta_{ET} = 28$ % (средние значения средних времен затухания, исходя из математического определения среднего значения функции, определяются по формуле $\tau_{cp} = \int I(t)dt/\int I(t)dt$). Видно, что получаемые значения эффективности η_{ET} переноса энергии очень близки (27 % и 28 %). При этом скорость переноса энергии $Yb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, которая может быть оценена как $p_{ET} = \frac{1}{\tau_{Yb, Eu}} - \frac{1}{\tau_{Yb}}$, составляет 0,9 мс⁻¹ в первом случае и 1,5 мс⁻¹ – во втором случае.

Предложенный выше механизм ап-конверсионной люминесценции подтверждается полученной зависимостью интегральной интенсивности I_{UCL} ап-конверсионной люминесценции ионов европия Eu^{3+} от мощности возбуждения P ионов иттербия (рисунок 5). Возбуждение люминесценции осуществлялось на длине волны 960 нм (волновое число 10417 см⁻¹), а регистрация – в спектральных диапазонах, соответствующим переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ионов европия (рисунок 1). Из данных рис. 5 следует, что $I_{UCL} \sim P^n$, где $n = 2,0$ для люминесценции на переходе $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и $n = 1,9$ для $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ люминесценции. Это свидетельствует о том, что в процесс возбуждения ап-конверсионной люминесценции ионов европия вовлечены два фотона, то есть, подтверждая тем самым двухфотонный механизм возбуждения данной люминесценции [2].

Литература

1. Energy transfer and enhanced 1.54 μm emission in Erbium-Ytterbium disilicate thin films / M. Miritello [et al.] // Optics Express. – 2011. – V. 19 (21). – P. 20761–20772.
2. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems / M. Pollnau [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61 (5). – P. 3337–3346.

УДК 681+004

ПРИМЕНЕНИЕ МУЛЬТИНОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ АНОМАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ВЫБОРКИ

Юхновская О. В.

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь*

Аннотация. Рассматривается вопрос применения мультиномального распределения для выявления аномальных значений. Сформулирован критерий определения значения как аномального.

Ключевые слова: аномальные значения, бинаризация, компьютерная система Wolfram Mathematica.

APPLICATION OF MULTINORMAL DISTRIBUTION FOR DETECTION ABNORMAL SAMLE VALUES

Yuhnovskaya O.

*Belarusian National Technical University
Minsk, Republic of Belarus*

Abstract. The issue of using multinormal distribution to identify anomalous values is considered. A criterion for determining a value as anomalous is formulated.

Key words: anomalous values, binarization, computer system Wolfram Mathematica.

*Адрес для переписки: Юхновская О. В., пр. Независимости, 65, г. Минск 220013, Республика Беларусь
e-mail: yuhnovskaja@bntu.by*

В современных условиях широкого распространения информационных технологий с каждым днем все более актуальным становится использование технологий автоматического распознавания текста на изображениях, таких как, например, обработка результатов анкетирования, перевод изображений страниц книги в текст, который может подвергаться дальнейшей обработке.

Данные технологии обработки и распознавания рукописного текста являются актуальными и вос-

требованными в различных сферах деятельности, а разработка методов и алгоритмов распознавания ранее написанного рукописного текста позволит повысить эффективность работы таких систем. Однако и полученный после работы алгоритма результат может содержать аномальные значения, которые также необходимо выявлять. Анализ ряда литературных источников [1–4] позволяет сделать вывод о том, под аномальными значениями при измерениях можно понимать отклонение результатов измерения