

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ И ЭРБИЕМ

С.В. Зайцева^{a, b}, В.А. Асеев^a, Е.В. Колобкова^a, Н.В. Никоноров^a

^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, Aseev@oi.ifmo.ru

^b Университет Заарбрюкен, Заарбрюкен, Федеративная Республика Германия, Loony92@mail.ru

Аннотация. Фторофосфатные стекла являются одними из перспективных матриц для создания иттербий-эрбиевых лазеров. Это связано с высокой технологичностью синтеза стекол и низким содержанием снижающих эффективность люминесценции OH-групп, а также возможностью синтеза стекол с высокими концентрациями редкоземельных ионов (до 15 вес.%). Целью работы являлось комплексное исследование спектрально-люминесцентных свойств фторофосфатных стекол с различным содержанием иттербия и эрбия. Стекла серии Ba(PO₃)₂-BaF₂-CaF₂-MgF₂-AlF₃-SrF₂-YF₃ получены методом высокотемпературного синтеза. Концентрация фторида эрбия изменялась в пределах 1–12,5 мол.%. Измерены спектры поглощения. На основании полученных данных определены сечения поглощения и параметры Джадда–Офельта. Спектры люминесценции записывались при возбуждении титан-сапфировым лазером с длиной волны 975 нм. Методом МакКамбера были рассчитаны сечения вынужденного излучения. Для расчета радиационного времени затухания люминесценции ионов эрбия использована формула Фюхтбауэра–Ланденбурга. Интегральные сечения поглощения и вынужденного излучения составили $\sigma_{abs} = 1,37 \times 10^{-18} \text{ см}^{-2}$ и $\sigma_{em} = 1,39 \times 10^{-18} \text{ см}^{-2}$. Это превышает значения, получаемые в обычных фосфатных стеклах. Максимальное значение квантового выхода люминесценции составило 85% для образца с концентрацией эрбия $N_{Er} = 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При увеличении концентрации эрбия от $1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ до $12,9 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ квантовый выход снижается на 7%, что обусловлено малым содержанием гидроксильных групп во фторофосфатных стеклах. Исследованные стекла являются перспективным материалом для создания лазеров и усилителей, работающих на длине волны 1,5 мкм.

Ключевые слова: фторофосфатное стекло, лазерные стекла, спектрально-люминесцентные свойства эрбия, иттербий-эрбиевые стекла.

SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF FLUOROPHOSPHATE GLASSES DOPED WITH YTTERBIUM AND ERBIUM

S.V. Zaytseva^{a, b}, V. A. Aseev^a, E.V. Kolobkova^a, N.V. Nikonorov^a

^a ITMO University, Saint Petersburg, Russia, Aseev@oi.ifmo.ru

^b Saarland University, Saarbrucken, Germany

Abstract. Fluorophosphate glasses are among the most promising media for ytterbium erbium lasers. The following advantages of this glasses are low OH-content, simple glass synthesis process and the possibility for a relatively high dope concentration of rare-earth ions (up to 15 wt %). The paper deals with complex investigation of the spectral and luminescent properties of fluorophosphate glasses doped with different concentration of ytterbium and erbium ions. Glass compositions based on Ba(PO₃)₂-BaF₂-CaF₂-MgF₂-AlF₃-SrF₂-YF₃ with different erbium fluoride concentration (from 1 to 12.5 mol%) were synthesized by conventional high temperature method. Absorption cross-sections and Judd-Ofelt parameters were determined based on the measured absorption spectra data. Erbium ions luminescence was excited by titanium-sapphire laser at 975 nm. Stimulated emission cross section was calculated by McCumber method. Fuchtenbauer-Landenburg formula is used to calculate erbium ions radiation lifetime. Calculated integral values of the absorption cross section are greater than of conventional phosphate glasses and reach $\sigma_{abs} = 1,37 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-2}$ and $\sigma_{em} = 1,39 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-2}$. The maximum value of quantum yield was equal to 85% and was obtained for sample with the erbium concentration of $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Increasing of erbium ion concentration from 1 to $12,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ results in reducing of quantum yield by 7%, due to the low content of hydroxyl groups in fluorophosphate glasses. These glasses are a promising material for lasers and amplifiers design operating at 1.5 μm wavelength.

Keywords: fluorophosphate glass, laser glasses, spectral and luminescent properties of erbium, ytterbium-erbium glasses.

Введение

Стекла, активированные ионами эрбия и иттербия, являются перспективными материалами для создания оптических усилителей, волокон и твердотельных лазеров, а также для использования в телекоммуникационных системах, медицине и в военной сфере. Это обусловлено тем, что длина волны генерации иона эрбия – 1,5 мкм – оптимальна для передачи информации по волоконно-оптическим линиям связи, а также лежит в диапазоне длин волн, безопасном для глаз. Ион иттербия является сенсибилизатором для иона эрбия и вводится в матрицу стекла для повышения эффективности накачки, так как имеет интенсивную полосу поглощения в области 1 мкм. На спектрально-люминесцентные свойства иона эрбия в значительной мере влияет состав стекла. Так, в силикатных стеклах ширина линии люминесценции на полувысоте составляет порядка 40 нм, а в теллуритных стеклах достигает 100 нм [1, 2]. Таким образом, исследования, направленные на поиск новых материалов для матрицы стекла, активированного эрбием, являются актуальными [3–6]. К достоинствам фторофосфатных стекол можно отнести относительную простоту синтеза, большую способность растворять в себе редкоземельные ионы, а также более низкофононный колебательный спектр, чем у традиционных фосфатных стекол. На основе фторосодержащих систем возможно создание стекол, обладающих особыми термооптическими

характеристиками, пониженным показателем преломления и высокими значениями коэффициента дисперсии, широким диапазоном спектральной прозрачности и люминесцентными характеристиками [7]. Исходя из этого, при наличии уникальных оптических параметров и высокой технологичности фторофосфатных систем наибольший интерес представляет получение на их основе материалов для матрицы стекла, активированной эрбием.

Объект исследования и методика эксперимента

В работе исследованы фторофосфатные стекла в системе $m\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}18,5\text{CaF}_2\text{-}10\text{MgF}_2\text{-}30\text{AlF}_3\text{-}18,5\text{SrF}_2\text{-}Y\text{F}_3\text{-}n\text{ErF}_3\text{-}Y\text{bF}_3$ (мол. %), где $m = 4,25; 5; n = 1; 2; 3; 8; 12,5$. С целью сохранения максимальной концентрации фторидов в стекле шихту помещают в закрытый стеклоуглеродный тигель и устанавливают в предварительно разогретую электрическую печь на 20 мин при постоянной температуре 950 °C. Синтез стекол проводится в электрической лабораторной печи с нагревом рабочей зоны до 1450 °C. Расплав стекломассы отливается на охлажденную стеклоуглеродную пластину. После того, как стекла перешли в твердое состояние, их помещают в муфельную печь отжига.

Для всех стекол измерялся показатель преломления (n_d). Полученные данные представлены в табл. 1.

Номер образца	ErF_3 , вес. %	YbF_3 , вес. %	n_D	$N_{\text{Er}} \times 10^{20}$, cm^{-3}	$N_{\text{Yb}} \times 10^{20}$, cm^{-3}
1	1	10	1,516	1	10
2	2		1,514	2	
3	3		1,513	3,1	
4	8		1,512	8,2	
5	12,5		1,51	12,9	

Таблица 1. Составы образцов

В исследуемой системе получаются гомогенные стекла, обладающие высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра (рис. 1). Активированные фторофосфатные стекла обладают хорошими оптическими параметрами [7]. Область прозрачности матрицы находится в пределах 300–3520 нм.

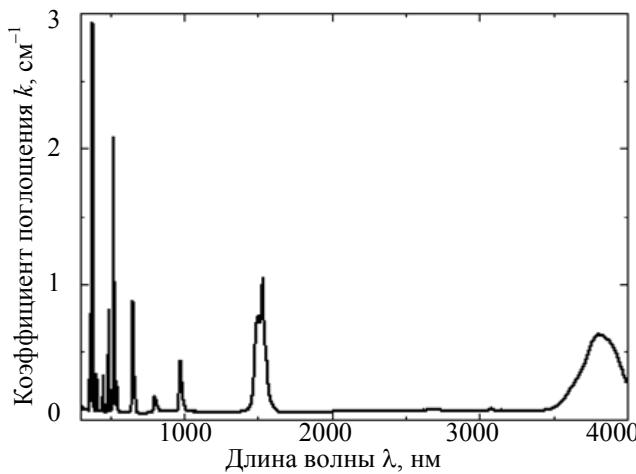


Рис. 1. Спектр поглощения видимой и ИК областей спектра (образец 5)

В работе определены:

- сечения поглощения из основного состояния;
- параметры Джадда–Офельта [8];
- сечения вынужденного излучения
- время затухания люминесценции ионов эрбия для перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1535 нм);
- квантовый выход люминесценции (q) ионов Er^{3+} .

Спектры поглощения стекол измерены с помощью спектрофотометра (Cary 500 фирмы Varian) в спектральном диапазоне 300–1700 нм с разрешением 1 нм (оптическая плотность $D = 0\text{--}10$; время интеграции 0,5 с).

ИК спектры поглощения измерялись с помощью ИК Фурье-спектрометра Perkin-Elmer Spectrum 100 в спектральном диапазоне 1700–4000 нм с разрешением 1 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

В случае лазерных материалов актуально поглощение света локальными оптическими центрами, типичными примерами которых являются редкоземельные ионы. Сечение поглощения было определено по формуле

$$\sigma(v) = \frac{k(v)}{N},$$

где $k(v)$ – коэффициент поглощения; N – число локальных оптических центров эрбия [см^{-3}].

Анализ Джадда–Офельта проведен следующим образом: для полосы поглощения, соответствующей электрическому дипольному переходу эрбия $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, рассчитывалось интегральное сечение поглощения, вычислялась сила линии и составлялась система из i уравнений с тремя неизвестными параметрами Джадда Ω_i ($i = 2, 4, 6$).

Спектры люминесценции возбуждались излучением $\lambda_{\text{pump}} = 975 \text{ нм}$ непрерывного титан-сапфирового лазера (модель 3900 фирмы Spectra Physics). Спектры люминесценции были записаны с использованием монохроматора (модель Acton-300 фирмы Acton Research Corporation) и приемника (модель ID-441 фирмы Acton Research Corporation) для ИК области, а для видимой области использовалось ФЭУ R928 фирмы Hamamatsu. Сигналы от приемника усиливалась и обрабатывались при помощи цифрового синхронного усилителя (модель SR850 фирмы Stanford Research Systems). Сечения вынужденного излучения рассчитывались по методу МакКамбера из спектров поглощения [9].

Во всех исследованных образцах кинетика затухания люминесценции измерялась с использованием излучения импульсного лазера LQ 129 фирмы Solar Laser system ($\lambda_{\text{pump}} = 975 \text{ нм}$), возбуждающего люминесценцию, которая регистрируется приемником ID-441 фирмы Acton Research Corporation. На цифровом запоминающем осциллографе модели Infinium HP54830 фирмы Agilent Technologies наблюдается кривая распада люминесценции. Время жизни определялось через отношение площади под кривой затухания к ее амплитуде.

Для расчета радиационного времени затухания люминесценции ионов эрбия используется формула Фюхтбауэра–Ланденбурга:

$$\tau_{\text{рад}}^{-1} = 8 \times \pi \times c \times n^2 \times \tilde{v}^2 \times \frac{8}{7} \times \int \sigma_{\text{abs}}(v) dv,$$

где c – скорость света; n – показатель преломления стекла, \tilde{v} – средняя частота полосы, $\int \sigma_{\text{abs}}(v) dv$ – интегральное сечение поглощения основного резонансного перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Квантовый выход люминесценции был определен косвенным способом по формуле

$$q = \left(\frac{\tau_{\text{эксп}}}{\tau_{\text{рад}}} \right) \times 100\%,$$

где $\tau_{\text{эксп}}$ – экспериментально определенное время жизни люминесценции перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $\tau_{\text{рад}}$ – радиационное время жизни люминесценции перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Результаты и обсуждение

Спектр поглощения эрбия представлен несколькими полосами относительно слабой интенсивности с максимумами около 408, 450 и 800 нм в видимой и ближней ИК областях спектра (рис. 2).

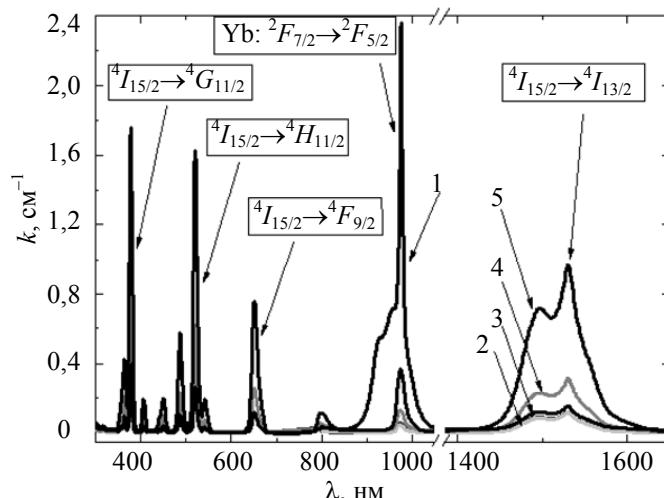


Рис. 2. Спектр поглощения образцов фторофосфатных стекол: 1 – $N_{\text{Er}} = 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Yb}} = 10 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 2 – $N_{\text{Er}} = 2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 3 – $N_{\text{Er}} = 3,1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 4 – $N_{\text{Er}} = 8,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 5 – $N_{\text{Er}} = 12,9 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$

К самым интенсивным полосам поглощения относятся полосы с максимумами при 522 нм (соответствует переходу $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$) и 378 нм (соответствует переходу $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$). Значения интенсивностей остальных полос меньше примерно на порядок. С учетом их относительной узости обеспечить инверсную населенность уровня $^4I_{13/2}$ при ламповой накачке очень сложно.

Введение в состав стекла иттербия приводит к появлению интенсивной полосы поглощения на длине волны 980 нм, соответствующей переходу иттербия $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$. Из-за того, что ширина полосы поглощения иттербия составляет примерно 1000 см⁻¹, излучение накачки практически полностью поглощается в диапазоне 870–1100 нм [10]. По сравнению с остальными образцами, у образца 1 фторофосфатного стекла существует очень сильная полоса поглощения, расположенная на 980 нм, вызванная наложением переходов Er³⁺ и Yb³⁺. Повышение эффективности поглощения на 980 нм позволяет использовать волоконные устройства с гораздо меньшей длиной волокна, например, при создании оптоволоконных лазеров с длиной всего в несколько сантиметров [11].

На рис. 3 представлены характерные зависимости сечения поглощения (σ_{abs}) и вынужденного излучения (σ_{em}) от длины волны (λ), полученные методом МакКамбера. Максимальные значения сечений составили $\sigma_{abs} = 6,80 \times 10^{-21} \text{ см}^{-2}$ и $\sigma_{em} = 6,83 \times 10^{-21} \text{ см}^{-2}$ соответственно.

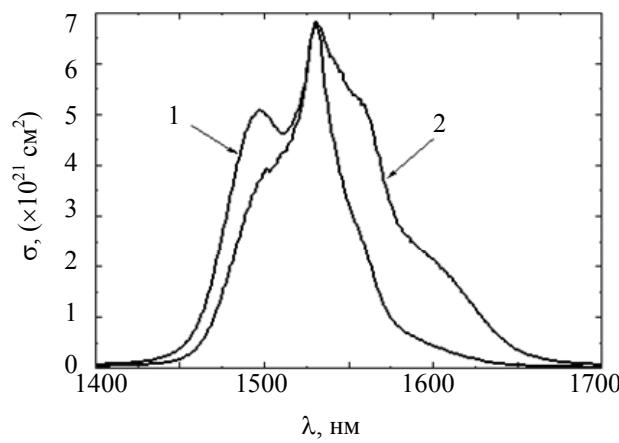


Рис. 3. Спектр сечения поглощения и вынужденного излучения иона эрбия.
1 – сечение поглощения; 2 – сечение вынужденного излучения, образец 1

В табл. 2 приведены значения параметров Джадда–Офельта и рассчитанные значения радиационного времени затухания и интегральных сечений поглощения и вынужденного излучения.

Номер образца	$N_{\text{Er}} \times 10^{20}, \text{ см}^{-3}$	$N_{\text{Yb}} \times 10^{20}, \text{ см}^{-3}$	Параметры Джадда–Офельта, 10^{-20} см^{-2}			$\tau_{\text{рад}}, \text{ мс}$	$\int \sigma_{abs}, 10^{-18} \text{ см}$	$\int \sigma_{em}, 10^{-18} \text{ см}$
			Ω_2	Ω_4	Ω_6			
1	1	10	2,969	1,128	0,41	7,99	1,37	1,39
2	2		2,807	1,111	0,36	7,84	1,34	1,38
3	3,1		2,916	1,17	0,47	7,62	1,33	1,38
4	8,2		2,81	1,19	0,38	6,85	1,35	1,38
5	12,9		2,849	1,123	0,506	6,63	1,36	1,38

Таблица 2. Параметры Джадда–Офельта

Спектры видимой люминесценции стекол, содержащих Er³⁺, имеют в диапазоне 500–700 нм две группы полос, соответствующие переходам $^4H_{11/2}, ^4S_{3/2}, ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (рис. 4). В образце 1, дополнительно активированном ионами Yb³⁺, интенсивность красной полосы люминесценции в красной области спектра (650–675 нм) больше, чем интенсивность полос в зеленой области (515–550 нм). Концентрация эрбия определяет изменение соотношение интенсивностей полос. В образцах 2 и 3 достаточно низкое содержание эрбия, поэтому полоса 515–550 нм превалирует над полосой 650–675 нм. В образце 4 концентрация эрбия увеличилась, соответственно, увеличилась интенсивность полосы в красной области спектра.

Спектры ИК люминесценции стекол, соответствующие переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er³⁺, наблюдаются в диапазоне 1400–1700 нм (рис. 5). Образцы фторофосфатных стекол отличаются большими значениями полуширины полосы люминесценции основного эрбьевого перехода: она составляет примерно 88 нм, что намного больше, чем, например, у силикатного стекла (40 нм) или у фосфатного (37 нм) [1, 2].

Исследование кинетики затухания люминесценции образцов фторофосфатных стекол показало, что распад люминесценции происходит по экспоненциальному закону.

При увеличении концентрации ионов эрбия квантовый выход снижается (рис. 6). При концентрации эрбия $2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ квантовый выход люминесценции образца 2 составляет 83%, а при концентрации ионов эрбия $12,9 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ образца 5 – 78%. Значения квантового выхода люминесценции перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ представлены в табл. 3.

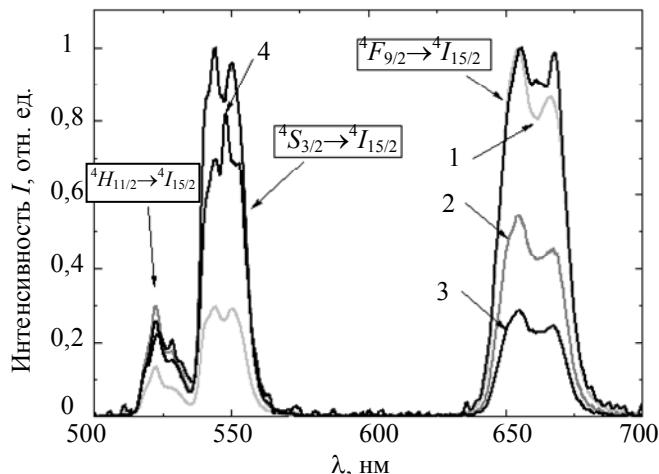


Рис. 4. Спектры видимой люминесценции образцов фторофосфатных стекол. 1 – $N_{\text{Er}} = 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Yb}} = 10 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 2 – $N_{\text{Er}} = 2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 3 – $N_{\text{Er}} = 3,1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 4 – $N_{\text{Er}} = 8,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$

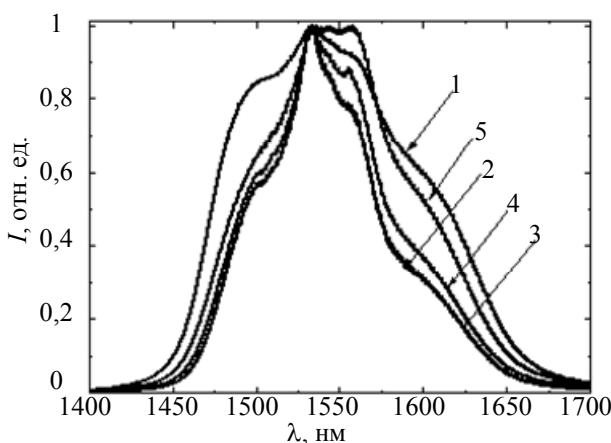


Рис. 5. Спектры ИК люминесценции образцов фторофосфатных стекол. 1 – $N_{\text{Er}} = 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Yb}} = 10 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 2 – $N_{\text{Er}} = 2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 3 – $N_{\text{Er}} = 3,1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 4 – $N_{\text{Er}} = 8,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 5 – $N_{\text{Er}} = 12,9 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$

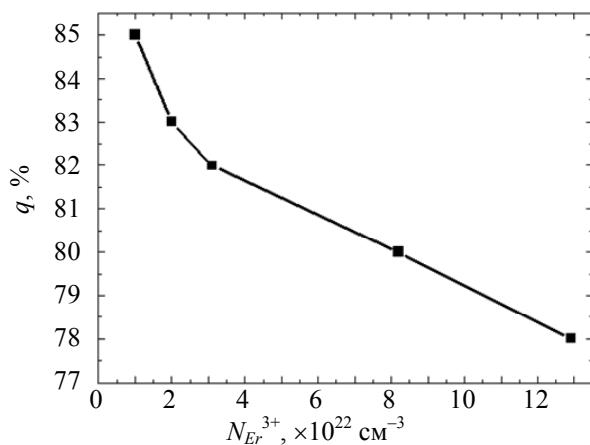


Рис. 6. Зависимость квантового выхода люминесценции (q) для лазерного перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ от концентрации эрбия

Номер образца	$q, \%$
1	85
2	83
3	82
4	80
5	78

Таблица 3. Квантовый выход

Также с увеличением концентрации Er^{3+} уменьшается время жизни люминесценции (τ) перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Для ионов эрбия одним из основных тушителей люминесценции являются гидроксильные (ОН-) группы [12–14]. Наличие этих групп в стекле можно оценить по полосе поглощения в районе 3300 нм, т.е. чем больше коэффициент поглощения, тем больше OH-групп содержится в образце. Образцы фторофосфатного стекла характеризуются крайне малым числом гидроксильных групп. В образце 5 коэффициент поглощения составляет около $0,0094 \text{ см}^{-1}$, а в образце 3 – около $0,108 \text{ см}^{-1}$. Это означает, что содержание OH-групп значительно больше в образце 3, чем в образце 5 (рис. 7), а концентрация при этом отличается в 4 раза.

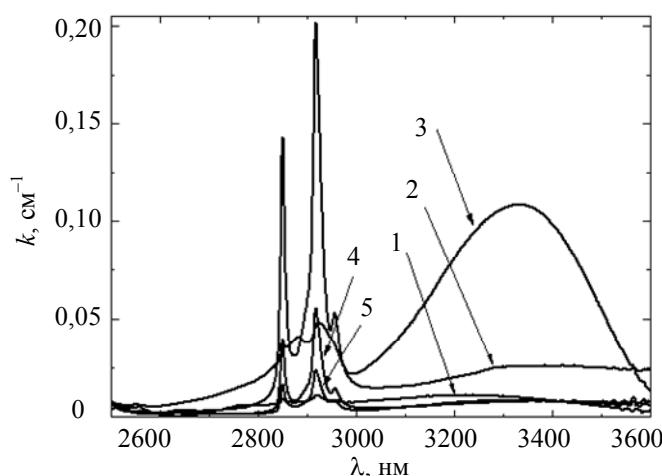


Рис. 7. Полосы поглощения OH-групп. 1 – $N_{\text{Er}} = 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{Yb}} = 10 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 2 – $N_{\text{Er}} = 2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 3 – $N_{\text{Er}} = 3,1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 4 – $N_{\text{Er}} = 8,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 5 – $N_{\text{Er}} = 12,9 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Еще одним фактором уменьшения квантового выхода и времени затухания люминесценции основного эрбьевого перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ является нелинейное ап-конверсионное тушение люминесценции [15–17]. Этот процесс можно охарактеризовать следующим образом: два иона эрбия в начальном состоянии находятся на метастабильном уровне ${}^4I_{13/2}$, далее в последующем состоянии один из ионов возвращается на основной уровень ${}^4I_{15/2}$, при этом второй ион переходит на высоко возбужденный уровень ${}^4I_{9/2}$. Впоследствии ион, находящийся на возбужденном уровне ${}^4I_{9/2}$, как правило, безызлучательно релаксирует обратно на метастабильный уровень ${}^4I_{13/2}$ [15]. Доказательством наличия ап-конверсионных процессов служит видимая люминесценция эрбия, наблюдаемая при ИК накачке (рис. 4). При введении в состав стекла ионов иттербия время жизни ионов эрбия и квантовый выход увеличиваются и достигают максимальных значений – 7,65 мс и 85% соответственно. Далее за счет концентрационного тушения и ап-конверсии наблюдается снижение квантового выхода и времени затухания люминесценции. При максимальной концентрации эрбия квантовый выход составляет 78%. Видно, что увеличение концентрации в 4 раза снизило квантовый выход на 7%, т.е. концентрационное тушение незначительно.

Заключение

Проведены комплексные исследования спектрально-люминесцентных свойств фторофосфатного стекла, активированного $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Данные стекла обладают малым содержанием гидроксильных групп и могут быть активированы большими концентрациями редкоземельных ионов, вплоть до $12,9 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Рассчитанные значения максимума сечения поглощения и вынужденного излучения составили $\sigma_{abs} = 6,80 \times 10^{-21} \text{ см}^{-2}$ и $\sigma_{em} = 6,83 \times 10^{-21} \text{ см}^{-2}$, что больше, чем в обычных фосфатных стеклах. Максимальная полуширина полосы люминесценции, соответствующей переходу ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, составила 141 нм, что также превосходит эти значения в фосфатных стеклах. Максимальное значение квантового выхода люминесценции равно 85% для образца с концентрацией эрбия $N_{\text{Er}} = 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что эти стекла могут в дальнейшем применяться в качестве материала для создания оптических усилителей, волокон и твердотельных лазеров.

References

1. Condon N.J., Bowman S.R., O'Connor S.P., Myers M.J. Heat loads in erbium-doped laser materials. *Optical Materials*, 2010, vol. 32, no. 9, pp. 1050–1054. doi: 10.1016/j.optmat.2010.02.029
2. Babu S.S., Babu P., Jayasankar C.K., Sievers W., Troster Th., Wortmann G. Optical absorption and photoluminescence studies of Eu³⁺-doped phosphate and fluorophosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 2007, vol. 126, no. 1, pp. 109–120. doi: 10.1016/j.jlumin.2006.05.010
3. Zheng T., Qin J.-M., Jiang D.-Y., Xiao S.-C. Spectroscopic properties in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorophosphate glass. *Chinese Physics B*, 2012, vol. 21, no. 4, art. no. 043302. doi: 10.1088/1674-1056/21/4/043302
4. Liao M.-S., Fang Y.-Z., Hu L.-L., Zhang L.-Y., Xu S.-Q. Effects of Yb³⁺ in Er³⁺/Yb³⁺ codoped fluorophosphate glasses. *Chinese Physics Letters*, 2007, vol. 24, no. 4, pp. 1062–1065. doi: 10.1088/0256-307X/24/4/059
5. Laporta P., Taccheo S., Longhi S., Svelto O., Svelto C. Erbium-ytterbium microlasers: optical properties and lasing characteristics. *Optical Materials*, 1999, vol. 11, no. 2-3, pp. 269–288.
6. Reddy B.S., Buddhudu S., Rao K.S.R.K., Babu P.N., Annapurna K. Optical analysis of Er³⁺: boro-fluoro-phosphate glasses. *Spectroscopy Letters*, 2008, vol. 41, no. 8, pp. 376–384. doi: 10.1080/00387010802425035
7. Liao M., Duan Z., Hu L., Fang Y., Wen L. Spectroscopic properties of Er³⁺/Yb³⁺ codoped fluorophosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 2007, vol. 126, no. 1, pp. 139–144. doi: 10.1016/j.jlumin.2006.06.009
8. Aseev V.A., Burdaev P.A., Kolobkova E.V., Nikonorov N.V. Fluorophosphate glasses activated by rare-earth ions and AgBr. *Glass Physics and Chemistry*, 2012, vol. 38, no. 4, pp. 366–372. doi: 10.1134/S1087659612040037
9. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare earth ion. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, vol. 37, no. 3, pp. 511–520.
10. McCumber D.E. Theory of photon-terminated optical masers. *Physical Review*, 1964, vol. 134, pp. 299–306.
11. Bocharova T.V., Vlasova A.N., Karapetyan G.O., Maslennikova O.N., Sirotkin S.A., Tagil'tseva N.O. Influence of small additives of rare-earth elements on the structure of fluorophosphate glasses. *Glass Physics and Chemistry*, 2010, vol. 36, no. 3, pp. 286–293. doi: 10.1134/S108765961003003X
12. Aseev V.A., Ul'yashenko A.M., Nikonorov N.V., Przhevuskii A.K., Fedorov Yu.K. Spektral'no-lyuminestsentnye svoistva metafosfata itterbiya, aktivirovannogo ionami erbiya [Spectral-luminescent properties of metaphosphate ytterbium doped with erbium ions]. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2005, no. 18, pp. 180–185.
13. Balakrishnaiah R., Vijaya R., Babu P., Jayasankar C.K., Reddy M.L.P. Characterization of Eu³⁺-doped fluorophosphate glasses for red emission. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, vol. 353, no. 13-15 spec, pp. 1397–1401. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.063
14. Aseev V.A., Nikonorov N.V., Chukharev A.V., Rokhmin A.S., Przhevuskii A.K. Measuring the gain/loss spectra in high-concentration ytterbium-erbium-doped laser glasses. *Journal of Optical Technology*, 2003, vol. 70, no. 11, pp. 778–781.
15. Lai B., Feng L., Wang J., Su Q. Optical transition and upconversion luminescence in Er³⁺ doped and Er³⁺-Yb³⁺ co-doped fluorophosphate glasses. *Optical Materials*, 2010, vol. 32, no. 9, pp. 1154–1160. doi: 10.1016/j.optmat.2010.03.023
16. Xu W., Li C.-R., Cao B.-S., Dong B. Optical temperature sensor based on up-conversion fluorescence emission in Yb³⁺-Er³⁺ co-doped ceramics glass. *Chinese Physics B*, 2010, vol. 19, no. 12, pp. 804–808. doi: 10.1088/1674-1056/19/12/127804
17. Liao M., Hu L., Fang Y., Zhang J., Sun H., Xu S., Zhang L. Upconversion properties of Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺ codoped fluorophosphate glasses. *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, vol. 68, no. 3, pp. 531–535. doi: 10.1016/j.saa.2006.12.023

Зайцева Софья Викторовна

— студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия; студент, Университет Заарбрюкен, Заарбрюкен, Федеративная Республика Германия, Loony92@mail.ru

Aseev Владимир Анатольевич

— кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, Aseev@oi.ifmo.ru

Колобкова Елена Вячеславовна

— доктор химических наук, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, Kolobok106@rambler.ru

Никоноров Николай Валентинович

— доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, nikonorov@oi.ifmo.ru

Sofia V. Zaytseva

— student, ITMO University, Saint Petersburg, Russia; student, Saarland University, Saarbrucken, Germany, Loony92@mail.ru

Vladimir A. Aseev

— PhD, assistant, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, Aseev@oi.ifmo.ru

Elena V. Kolobkova

— D.Sc., Professor, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, Kolobok106@rambler.ru

Nikolai V. Nikonorov

— D.Sc., Professor, Department head, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, nikonorov@oi.ifmo.ru

Принято к печати 21.03.14

Accepted 21.03.14