

05.2;07;12

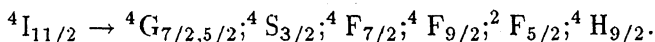
©1994

## ЭФФЕКТИВНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ НЕОДИМА ТРЕХВАЛЕНТНЫМ ТИТАНОМ В ФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ

*И.М.Батяев, С.Б.Суханов*

В настоящей работе рассматривается стеклообразная система, состоящая из алюмонатрийфосфатного стекла, активированного ионами  $Ti^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ . Основная задача, решаемая авторами в данной работе, заключается в поиске возможности сенсбилизации люминесценции неодима ионами титана (III) в стеклах с целью применения их в качестве активных элементов ОКГ и ОКУ.

Хорошо известно, что предпринимаемые до сих пор попытки эффективной сенсбилизации неодима в неодимовых стеклах не привели к удовлетворительным результатам [1]. В качестве сенсбилизаторов использовались ионы уранила и хрома (III). В случае  $U_2^{2+}$  сенсбилизация не оправдала надежд из-за широкополосного наведенного поглощения уранил-ионов [2-4]. При использовании ионов хрома (III) наблюдается сильное концентрационное тушение и заметный обратный безызлучательный перенос энергии возбуждения  $Nd \rightarrow Cr$  [1,5,6]. В работе [7] сообщалось о получении люминофора на основе фосфатного стекла, активированного ионами  $Ti^{3+}$ , обладающего люминесценцией в диапазоне длин волн 700-900 нм, который может быть использован как перспективный элемент перестраиваемого лазера. Обнаруженная нами люминесценция  $Ti^{3+}$  перекрывает диапазон наиболее интенсивных абсорбционных полос неодима, используемых при оптической накачке Nd лазера:



Приготовление стеклянной матрицы-основы — щелочно-алюмофосфатного стекла и активация его неодимом и титаном описаны в нашей работе [7]. Нами был проведен ряд экспериментов с алюмокалийфосфатным стеклом, содержащим 0.15% масс. трехвалентного титана и 1.0% масс. неодима, которые позволили сделать вывод о наличии эффективной сенсбилизации люминесценции неодима ионами титана.

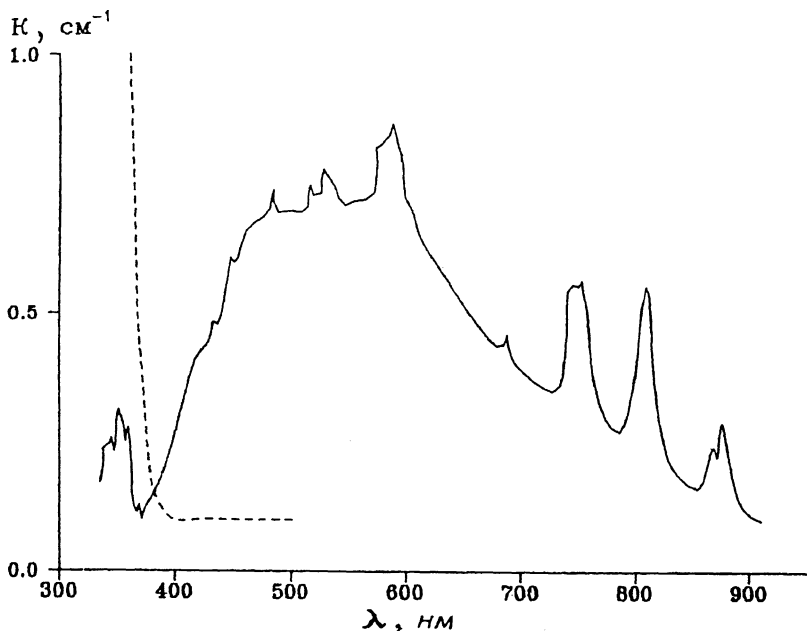


Рис. 1. Электронный спектр поглощения стекла, активированного Ti(III) и Nd(III). Пунктирная линия — коротковолновый край поглощения стекла с невосстановленной формой титана.

В электронном спектре поглощения (рис. 1) полученного стекла хорошо видно наложение абсорбционных полос неодима  ${}^2,4G_{7/2,5/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^2H_{3/2}$ ,  ${}^4F_{3/2}$  и полосы поглощения титана, вызванной электронным переходом между расщепленными уровнями терма  ${}^2D$ , а именно  ${}^2E_g - {}^2T_{2g}$ . Сколько-нибудь заметных отличий в положении и структуре полос поглощения ионов неодима относительно тривиального неодимового стекла на той же основе, но без соактивации титаном (III) нами не обнаружено. Максимум поглощения титана лежит в области 560 нм. Регистрация спектров люминесценции проводилась на базе спектрометра СДЛ-1 с использованием ФЭУ-79 и оригинального счетчика фотонов с цифроаналоговым преобразователем. В качестве источников возбуждения использовались ртутная лампа ДРШ-1000 с различными светофильтрами и гелий-неоновый лазер ЛГН-222 ( $\lambda = 630$  нм,  $P = 55$  мВт). В спектре люминесценции стекла в области 700–900 нм полоса люминесценции Ti(III) отсутствует. Полосы люминесценции неодима 1055 и 890 нм имеют значительную интенсивность, практически не отличающуюся от несоактивированного неодима.

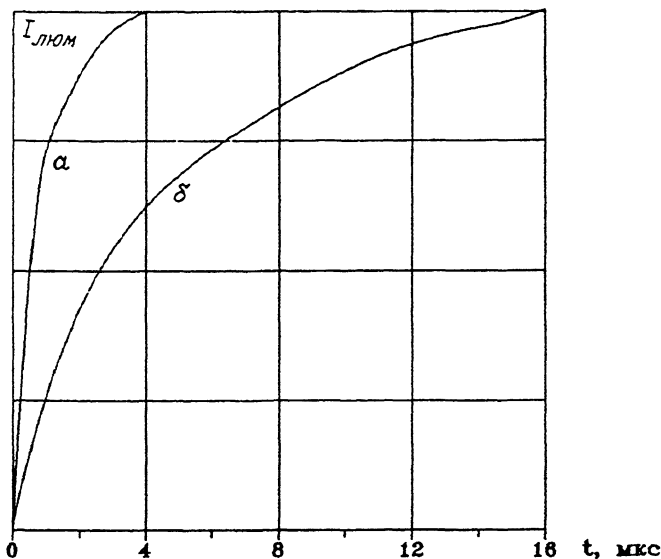


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции неодима в стекле: а — активированном  $\text{Ti(III)}$  и Nd, б — только титаном.

В стекле, содержащем только оксид неодима без соактиватора, время затухания люминесценции было определено  $\sim 310$  мкс. При изучении кинетики затухания люминесценции ионов неодима в исследуемом стекле было обнаружено, что время затухания люминесценции неодима по основному каналу  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  (1055 нм) не изменилось. Зато заметные изменения произошли в кинетике затухания люминесценции титана. На рис. 2 представлены кинетические кривые затухания люминесценции титана в стекле, содержащем систему Ti-Nd (кривая а), и стекла, активированного только титаном (кривая б). В случае б кривая имеет экспоненциальный характер. В случае а время затухания люминесценции  $\sim 2$  мкс, кривая б соответствует времени  $\sim 5$  мкс.

Таким образом, очевидно тушение люминесценции трехвалентного титана неодимом при видимом отсутствии обратного тушения. Неэкспоненциальность закона затухания люминесценции титана (кривая а) при его соактивации неодимом может указывать на наличие определенного взаимодействия центров — титана и неодима. Это взаимодействие, по всей видимости, определяет сенсбилизацию люминесценции неодима титаном, а именно увеличение интенсивности люминесценции неодима. Проведенные эксперименты по определению степени увеличения интенсивности

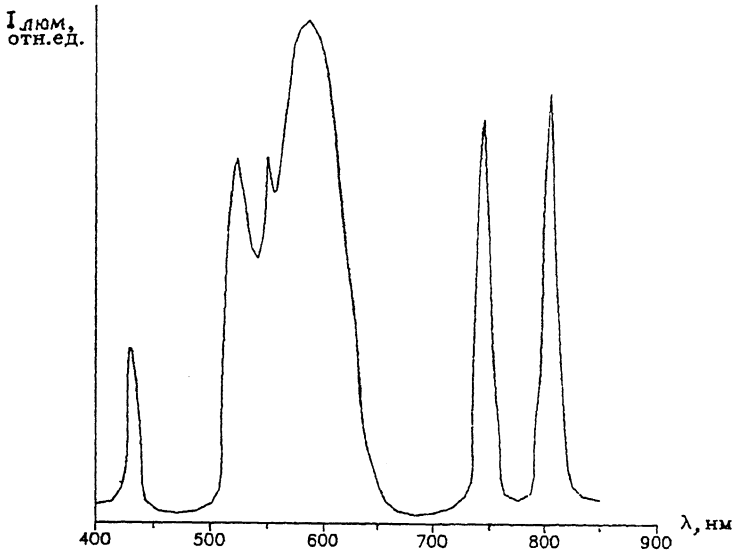


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции неодима в стекле на длине волны 1055 нм.

люминесценции показали наличие усиления свечения ионов неодима ( $\lambda = 1055$  нм) на  $80 \pm 20\%$ .

Необходимо заметить, что выводы о наличии процессов переноса титан-неодим однозначно могут быть сделаны только после исследования спектров возбуждения люминесценции неодима в описанном стекле. На рис. 3 представлен спектр возбуждения люминесценции неодима в алюмокалийфосфатном стекле, содержащего в качестве соактиватора  $Ti^{3+}$ . Спектр регистрировался с помощью спектрометра СДЛ-1 и монохроматора МДР-12 на длине волны люминесценции неодима 1055 нм. Кроме достаточно узких "неодимовых" полос, соответствующих по положению полосам электронного спектра поглощения неодима, имеется также широкая бесструктурная полоса в области 500–700 нм, которая указывает на наличие безызлучательного переноса с титана на неодим по диполь-дипольному механизму. Такое утверждение нам позволили сделать соответствующие расчеты по уравнению

$$\rho(t) = \exp \left( -\frac{t}{\tau_{OD}} - \frac{C_A}{C_O} \Gamma \left( 1 - \frac{3}{s} \right) \left( \frac{t}{\tau_{OD}} \right)^{3/s} \right),$$

где  $\rho(t)$  — закон затухания люминесценции донора,  $\tau_{OD}$  — средняя длительность затухания люминесценции донора в

отсутствие тушения,  $C_A$  — концентрация молекул акцептора энергии,  $C_0$  — критическая концентрация переноса энергии,  $t$  — время затухания люминесценции донора, нормированное на интенсивность,  $\Gamma(x)$  — гамма-функция,  $s$  — постоянная, определяемая механизмом БПВ.

Расчет показал, что наиболее удовлетворительные результаты получаются в предположении диполь-дипольного механизма переноса, когда  $s = 6$ .

По формуле  $R = \left(\frac{3}{4\pi C_0}\right)^{1/3}$  было определено критическое расстояние переноса  $R$ , равное 2.1 нм. Критическая концентрация переноса нами была определена равной 0.026 моль/л.

Необходимо отметить, что теоретические квантово-механические расчеты [8] и экспериментальные работы по спектрам ионов  $nd$ - и  $nf$ -элементов в кристаллах и стеклах [9] показывают существенное различие в структуре электронных уровней  $Ti^{3+}(3d^1)$  и  $Cr^{3+}(3d^3)$ . Это является одной из основных причин отсутствия обратного безызлучательного переноса энергии с уровней неодима на уровни титана и присутствие такового в случае пары  $Cr^{3+} \longleftrightarrow Nd^{3+}$ .

Таким образом, можно сделать вывод о возможности сенсibilизации люминесценции ионов  $Nd^{3+}$  в паре  $Ti^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$  в предложенном нами фосфатном стекле.

### Список литературы

- [1] Мак А.А., Сомс Л.Н., Фромзель В.А., Яшин В.Е. Лазеры на неодимовом стекле. М.: Наука, 1990. 288 с.
- [2] Melamet N.T., Hirayama C., French P.W. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. P. 43.
- [3] Gandi H.W., Ginter R.J., Weller J.F. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 188.
- [4] Карапетян Г.О., Ковалев В.П., Лунтер С.Г. // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 19. В. 4., С. 968.
- [5] Robison C.C. // J. Opt. Soc. Amer. 1967. V. 57. P. 4.
- [6] Аванесов А.Г., Воронько Ю.К., Денкер Б.И. // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. В. 8. С. 1583.
- [7] Сузданов С.Б., Батяев И.М. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. В. 6. С. 1367.
- [8] Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. М.: Наука, 1986. 279 с.
- [9] Свиридов Д.Т., Свиридов Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 266 с.

Российский государственный  
педагогический университет  
им. А.И.Герцена  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
14 декабря 1993 г.  
В окончательной редакции  
21 марта 1994 г.