

05;07;12

## СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИТТЕРБИЯ ИОНАМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА В АЛЮМОСИЛИКОФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ

© И.М.Батяев, Е.Б.Клещинов

Синтезирован люминофор на основе алюмосиликофосфатного стекла, активированного иттербием (111) и титаном (111). Показано наличие эффективной сенсibilизации люминесценции иттербия ионами титана в исследованном стекле по диполь-дипольному механизму. Отмечено отсутствие видимого обратного переноса в паре  $Yb^{3+} \rightarrow Ti^{3+}$ .

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения уже давно применяется в физике лазерных материалов для улучшения эффективности накачки оптических квантовых генераторов. В настоящей работе изучена возможность безызлучательной передачи энергии возбуждения от ионов титана (111) к иттербию в стеклах.

Трехвалентный иттербий представляет практический интерес в первую очередь как эффективный сенсibilизатор люминесценции эрбия на лазерном переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ( $\lambda = 1.5$  мкм). Однако поглощение иттербия сосредоточено в одной достаточно узкой полосе спектра около 0.98 мкм ( ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ ), и поэтому энергия излучения ламп в иттербий-эрбиевых лазерах используется плохо [1]. Частично улучшить ситуацию удастся путем введения в иттербий-эрбиевые стекла второго сенсibilизатора ионов хрома (111) [2]. Большой вклад в эти исследования внесли сотрудники ГОИ им. С.И. Вавилова: С.Г. Лунтер, М.Н. Толстой, Ю.Д. Березин, Н.Б. Давильчук, В.М. Миткин, В.Н. Шаповалов и другие. При небольших концентрациях донора эффективность передачи энергии в паре  $Cr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$  составляет 0.75. Однако уже при концентрациях хрома более  $2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> эффективность процесса резко падает [3], что является следствием обратного переноса  $Yb^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$  [4]. Последний факт существенно ограничивает возможность практического применения двойной сенсibilизации для повышения эффективности оптической накачки лазеров полуторамикронного диапазона. Оптимизация состава стекла позволяет повысить предельную концентрацию ионов хрома до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> [5], однако проблема

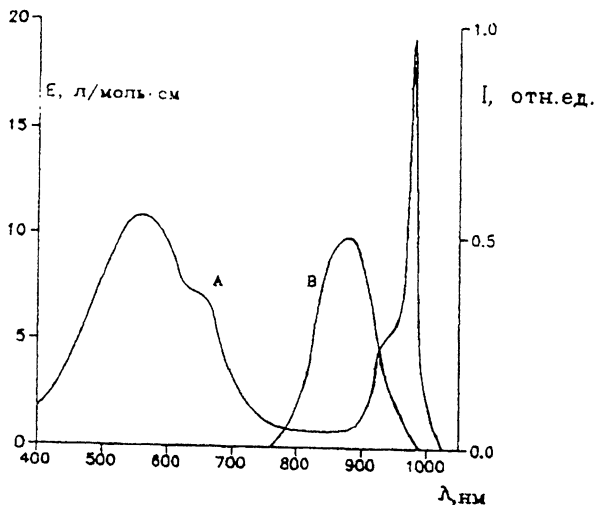


Рис. 1. Спектр поглощения (А) и люминесценции (В) стекла АСФС- $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  (А) и АСФС- $\text{Ti}^{3+}$  (В).

обратного тушения в паре  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  по-прежнему остается главной причиной, препятствующей широкому использованию лазеров на хром-иттербий-эрбиевых стеклах.

С этих позиций весьма интересным является поиск альтернативных  $3d$ -ионов, способных поглощать энергию в видимой области спектра и передавать ее затем ионам иттербия. В настоящей работе описан люминофор на основе алюмосиликофосфатного стекла (АСФС), активированного  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ . Синтез стеклообразной матрицы проводился по методу соосаждения из растворов, обуславливающему высокую степень однородности получаемого стекла. Концентрации ионов-активаторов составляли (в процентах по массе) — 1% для иттербия и 0.5% для титана.

Нами был проведен ряд экспериментов, которые позволили сделать вывод о наличии эффективной сенсбилизации люминесценции иттербия титаном.

В электронном спектре поглощения полученного стекла (рис. 1, кривая А) обнаружены 2 абсорбционные полосы, аналогичные полосам несоактивированных ионов в этой же матрице. Максимум поглощения титана лежит в области 560 нм, а иттербия — в области 980 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 ( $\lambda_B = 630 \text{ нм}$ ,  $P = 55 \text{ мВт}$ ).

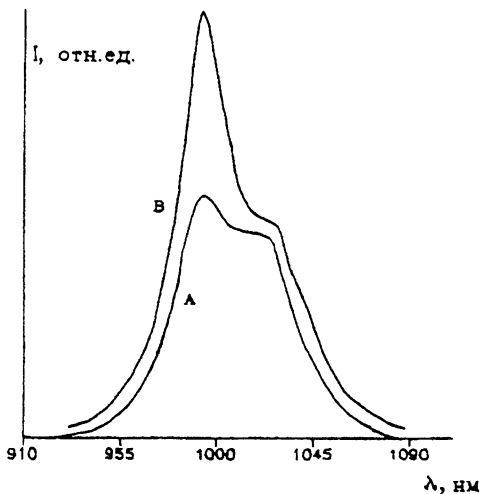


Рис. 2. Спектр люминесценции иттербия в стекле АСФС- $\text{Yb}^{3+}$  (А) и АСФС- $\text{Ti}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  (В).

Стекла, легированные только ионами титана (без соактиватора), обладают интенсивной люминесценцией в области 750–980 нм (рис. 1, кривая В). В спектре люминесценции стекла, соактивированного одновременно  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , полоса люминесценции титана отсутствует. При этом отмечено изменение интенсивности и формы полосы люминесценции иттербия после введения в матрицу ионов титана (рис. 2).

В спектре возбуждения люминесценции иона  $\text{Yb}^{3+}$  в стекле АСФС- $\text{Ti}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$  (рис. 3) в спектральной области 500–700 нм присутствует полоса, соответствующая поглощению иона  $\text{Ti}^{3+}$ , что свидетельствует о безызлучательном переносе энергии  $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . При исследовании кинетики затухания люминесценции было обнаружено сокращение среднего времени жизни возбужденного состояния ионов  $\text{Ti}^{3+}$  с 6 до 1.5 мкс в присутствии ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (рис. 4). Следовательно, эффективность переноса составляет 0.75. Время жизни метастабильного уровня  $^4F_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  остается неизменным — 470 мкс, что говорит об отсутствии заметного обратного тушения в паре  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ . Вычисления с использованием методики [6] показали наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических значений функции  $I(t)$  (зависимость интенсивности люминесценции от времени свечения) при предположении реализации диполь-дипольного взаимодействия в паре “донор-акцептор”.

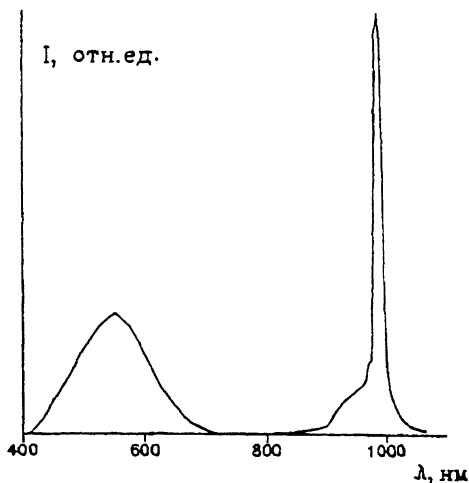


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции иттербия в стекле АСФС- $Ti^{3+}-Yb^{3+}$ .

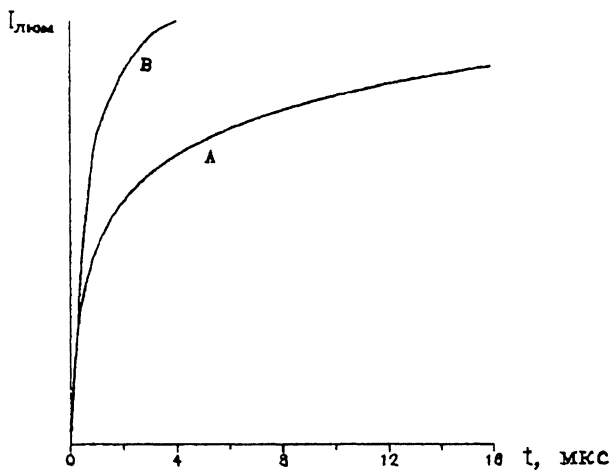


Рис. 4. Кинетика затухания люминесценции титана в стекле АСФС- $Ti^{3+}$  (А) и АСФС- $Ti^{3+}-Yb^{3+}$  (В).

Ионы титана (111), как было показано нами ранее [7-9], являются также эффективными сенсбилизаторами люминесценции неодима в фосфатных стеклах. Следует отметить, что обратного переноса энергии возбуждения от неодима к титану (характерного для пары  $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ ) нами обнаружено не было. По всей видимости, это объясняется существенными различиями в структуре электрон-

ных уровней  $Ti^{3+}$  ( $3d^1$ ) и  $Cr^{3+}$  ( $3d^3$ ), что подтверждается теоретическими квантово-механическими расчетами [10] и экспериментальными работами по спектрам ионов  $nd$ - и  $nf$ -элементов в кристаллах и стеклах [11].

Таким образом, впервые показана возможность эффективной сенсбилизации люминесценции иттербия ионами титана (III) в стеклах.

### Список литературы

- [1] Лазерные фосфатные стекла / Под ред. М.Е. Жаботинского. М.: Наука, 1980. 352 с.
- [2] Березин Ю.Д., Данильчук Н.Б., Лунтер С.Г., Митькин В.М., Шаповалов В.Н. // ЖПС. 1984. Т. 40. С. 189.
- [3] Кучма И.Г., Федоров Ю.К., Фромзель В.А. // Оптика и спектроскопия. 1986. В. 61. С. 95.
- [4] Garontsev V.P., A.K. Gromov, Izineev A.A., Kravchenko V.B., Matitsin S.M., Sirtlanov M.R., Platonov N.S. // Proc. of the Intern. Conf. on Lasers 82. USA, 1982. P. 310.
- [5] Гапонцев В.П., Громов А.К., Изынеев А.А., Садовский П.И., Ставров А.А., Типенко Ю.С., Шкадаревич А.П. // Квантовая электроника. 1989. Т. 16. № 4.
- [6] Ермолаев В.А., Бодунов Е.Н., Свешников Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977. 178 с.
- [7] Batajev I.M., Sukhanov S.B., Lazor O.A., Kletchinov E.B. Abstracts of XI-th conference "Physical methods in coordination chemistry". Kishinev, 1993. P. 85.
- [8] Батяев И.М., Сузанов С.Б. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 10. С. 38-42.
- [9] Батяев И.М., Голодова И.Д. // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. N 3. С. 468-470.
- [10] Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. М.: Наука, 1986. 279 с.
- [11] Свиридов Д.Т., Свиридов Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 279 с.

Поступило в Редакцию  
27 марта 1996 г.