

05;07;12

Сенсибилизация люминесценции ионов гольмия (III) ионами титана (III) в калийалюмосиликофосфатном стекле

© Е.Б. Клещинов, И.М. Батяев

Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 7 апреля 2000 г.

Синтезирован люминофор на основе калийалюмосиликофосфатного стекла, активированного гольмием (III) и титаном (III). Показано наличие сенсибилизации люминесценции гольмия ионами титана в исследованном стекле по диполь-дипольному механизму. Отмечено отсутствие видимого обратного переноса в паре $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$.

Эффект сенсибилизации люминесценции успешно применяется в лазерных люминофорах для повышения эффективности ламповой накачки в тех случаях, когда генерирующие ионы не обладают собственными широкими полосами поглощения. Наиболее актуальным является поиск подходящих сенсибилизаторов для лазерных ионов редкоземельных элементов (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} и др.), для которых силы осцилляторов абсорбционных полос, как правило, не превышают 10^{-6} . Ранее [1–6] нами было установлено, что в фосфатных и силикофосфатных стеклах наблюдается эффективная сенсибилизация люминесценции ионов Nd^{3+} , Yb^{3+} и Er^{3+} ионами трехвалентного титана, обладающего широкой полосой поглощения в видимой области спектра [7–9]. В настоящей работе изучена возможность использования титана (III) в качестве сенсибилизатора инфракрасной люминесценции трехвалентного гольмия в калийалюмосиликофосфатном стекле (КАСФС).

Синтез стеклообразной матрицы проводился по методу соосаждения из растворов, обуславливающего высокую степень однородности получаемого стекла. Концентрация ионов-активаторов составляла (в процентах по массе): 0.5% для гольмия и 1% для титана. Электронные спектры поглощения полученных стекол записывали на спектрофотометре СФ-56. Спектры люминесценции регистрировались на свето-

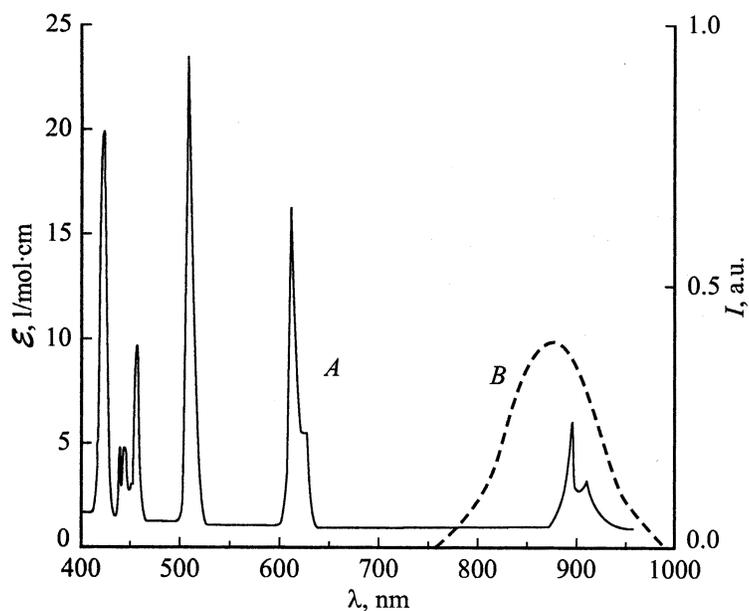


Рис. 1. Спектр поглощения (*A*) и люминесценции (*B*) стекла КАСФС- Ho^{3+} (*A*) и КАСФС- Ti^{3+} (*B*).

сильном спектрометре СДЛ-1. В качестве приемников люминесценции использовались фотоэлектронные умножители ФЭУ-79, ФЭУ-62 и фотосопротивление PbS. Калибровка спектрометра проводилась при помощи вольфрамовой лампы ТРШ 2850–3000 К с известной цветовой температурой. Погрешность измерений составляла 5 cm^{-1} . В качестве источников возбуждения использовались ртутная лампа ДРШ с различными светофильтрами и гелий-неоновый лазер ($\lambda = 630 \text{ nm}$, $P = 55 \text{ mW}$). В измеренные интенсивности полос люминесценции и возбуждения люминесценции вводились поправки на спектральную чувствительность фотоумножителей.

Нами был проведен ряд экспериментов, которые позволили сделать вывод о наличии сенсибилизации люминесценции гольмия титаном.

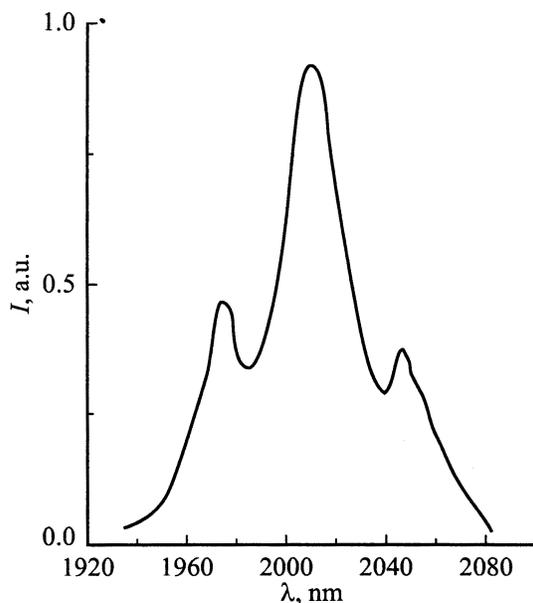


Рис. 2. Спектр люминесценции гольмия в КАСФС (переход ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$).

Спектр поглощения стекла, активированного ионами гольмия, представлен на рис. 1. Наблюдаемые полосы отнесены к электронным переходам с основного состояния 5I_8 на компоненты 5F_j , 2S_2 , 3K_8 . Наиболее интенсивной является полоса, расположенная в области 520 nm, соответствующая электронному переходу гольмия ${}^5I_8 \rightarrow {}^2S_2$; 5F_j . Ультрафиолетовое возбуждение гольмия в стекле вызывает слабую зеленую люминесценцию в области 548 nm по каналу ${}^2S_2 \rightarrow {}^5I_8$ и люминесценции в ИК-области (переход ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) (рис. 2).

Наличие у гольмия (III) поглощательного уровня 5I_5 ($\lambda = 915$ nm), перекрывающегося с полосой люминесценции титана (III) (рис. 1, B), позволяет предположить возможность безызлучательного переноса энергии возбуждения в этой паре по резонансному механизму. При исследовании спектров люминесценции КАСФС- Ti^{3+} - Ho^{3+} было обнаружено некоторое уменьшение интенсивности люминесценции титана: ~ 1.25 раз. Полоса люминесценции гольмия в области 2010 nm не

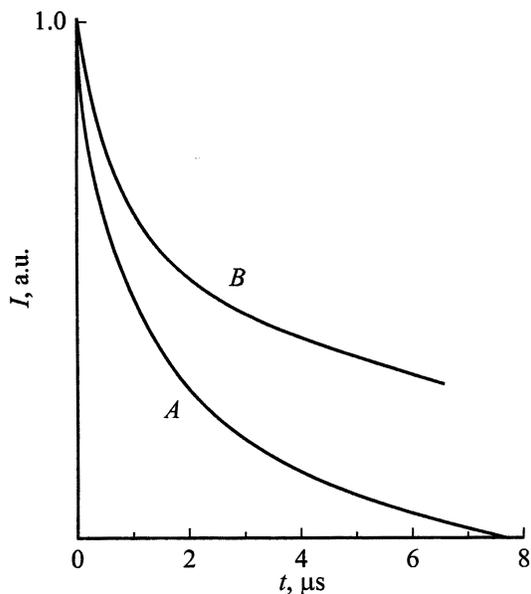


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции титана (III) в КАСФС- Ti^{3+} - Ho^{3+} (A) и КАСФС- Ti^{3+} (B).

претерпевает заметных изменений. Кинетические кривые затухания люминесценции титана (III) в КАСФС- Ti^{3+} - Ho^{3+} и КАСФС- Ti^{3+} приведены на рис. 3. Анализ этих кривых выявил сокращение среднего времени жизни возбужденного состояния титана (III) в присутствии гольмия с 6 до $4.6 \mu\text{s}$.

Установленные экспериментальные факты уменьшения интенсивности люминесценции и времени свечения титана в системе Ti^{3+} - Ho^{3+} свидетельствуют о наличии безызлучательного переноса. По-видимому, передача энергии возбуждения протекает по каналу: $\text{Ti}^{3+}({}^6\text{B}_{1g} - {}^2\text{E}_g) \rightarrow \text{Ho}^{3+}({}^5\text{I}_8 - {}^5\text{I}_5)$. Далее происходит процесс релаксации на метастабильный уровень ${}^5\text{I}_8$, с которого и наблюдается сенсибилизированная люминесценция.

Моделирование экспериментальной кинетической кривой с использованием известных функций, описывающих затухание люминесценции

донора в присутствии акцептора [9] позволило определить механизм переноса энергии $Ti^{3+}-Ho^{3+}$ как диполь-дипольный. Расчет квантовой эффективности переноса по формуле:

$$n = \frac{\tau_{od} - \tau_d}{\tau_{od}},$$

где τ_d и τ_{od} — время свечения донора в присутствии акцептора и без него, показал, что она невелика — 0.24. При такой весьма небольшой эффективности переноса соактивация Ho^{3+} ионами титана вряд ли может привести к существенному улучшению энергетической эффективности люминесценции гольмия в стекле. Однако возможно, что эффективность переноса удастся повысить путем варьирования компонентами матрицы. Время затухания люминесценции гольмия в КАСФС- $Ti^{3+}-Ho^{3+}$ по лазерному каналу ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ аналогично времени свечения для несоактивированных ионов Ho^{3+} . Это указывает на отсутствие тушения двухмикронной люминесценции гольмия титаном, что безусловно является обнадеживающим фактором в вопросе перспективности дальнейших исследований пары $Ti^{3+}-Ho^{3+}$ в стеклах.

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

Список литературы

- [1] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 81. № 5. С. 823–826.
- [2] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 12.
- [3] Батяев И.М., Суханов С.Б. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. № 6. С. 1367–1370.
- [4] Батяев И.М., Голодова И.В. // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 77. № 1. С. 81–83.
- [5] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 21. С. 7–11.
- [6] Батяев И.М., Клецинов Е.Б. // Общая химия. 1997. Т. 67. В. 7. С. 1207.
- [7] Клецинов Е.Б. Безызлучательный перенос энергии возбуждения и сенсбилизация люминесценции некоторых трехвалентных редкоземельных элементов ионами титана (III) в стеклообразной системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$. Автореферат канд. дис. СПб.: РГПУ, 1997.
- [8] Батяев И.М., Суханов С.Б. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 10. С. 38–42.
- [9] Батяев И.М., Голодова И.В. // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. № 3. С. 468–470.