05:07:12

## Безызлучательный перенос энергии от ионов титана (III) к ионам эрбия (III) в алюмосиликофосфатном стекле

© И.М. Батяев, Е.Б. Клещинов

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

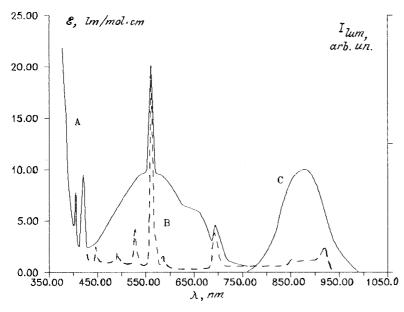
Поступило в Редакцию 17 марта 1997 г.

Синтезирован люминофор на основе алюмосиликофосфатного стекла, активированного эрбием (III) и титанов (III). Показано наличие эффективной сенсибилизации люминесценции эрбия ионами титана в исследованном стекле по каналу  $^4\mathrm{I}_{13/2} \to ^4\mathrm{I}_{15/2}$  ( $\lambda=1.538\,\mu\mathrm{m}$ ). Механизм переноса определен как диполь-дипольный. Критическая концентрация переноса составляет 0.032 mol/l, а критическое расстояние переноса — 1.95 nm.

Одним из способов повышения энергетической эффективности и экономичности твердотельных эрбиевых лазеров являются введения в матрицу примесных ионов, способных поглощать энергию в видимой области спектра и передавать ее затем ионам эрбия. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в этом научном направлении [1], поиск новых сенсибилизаторов полуторамикронной люминесценции эрбия по-прежнему остается актуальным [2].

В настоящей работе изучена возможность безызлучательной передачи энергии возбуждения от ионов титана (III) к эрбию в алюмосиликофосфатном стекле. Спектрально-люминесцентные свойства титана (III) в различных стеклообразных матрицах исследовались в [3–6]. В работах [7–10] нами было показано, что в фосфатных стеклах ионы титана являются эффективными сенсибилизаторами люминесценции неодима и иттербия.

Синтез стеклообразной матрицы проводился по методу соосаждения из растворов, обусловливающему высокую степень однородности получаемого стекла. Концентрации ионов-активаторов составляли (в процентах по массе): 0.5% для эрбия и 1% для титана.

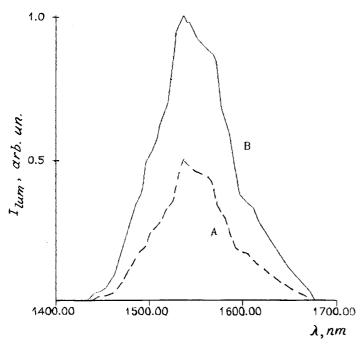


**Рис. 1.** Спектр поглощения (A, B) и люминесценции (C) алюмосиликофосфатного стекла  $\operatorname{Ti}^{3+} - \operatorname{Er}^{3+} (A)$ ,  $\operatorname{Er}^{3+} (B)$  и  $\operatorname{Ti}^{3+} (C)$ .

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

В электронном спектре поглощения полученного стекла (рис. 1, кривая A) наблюдается наложение абсорбционных полос титана и эрбия. Никаких видимых отличий от спектров соответствующих несоактивированных ионов в этой же матрице нами не обнаружено. Максимум поглощения титана лежит в области 560 nm. 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 импульсная лампа ИСШ-100 с монохроматором МДР-2 и гелий-неоновый лазер ЛГН-222 ( $\lambda_B=630\,\mathrm{nm},\,P=55\,\mathrm{mW}$ ). Стекла, легированные только ионами титана (без соактиватора), обладают интенсивной люминесценцией в области 750–980 nm (рис. 1, кривая C). В

Письма в ЖТФ, 1997, том 23, № 21

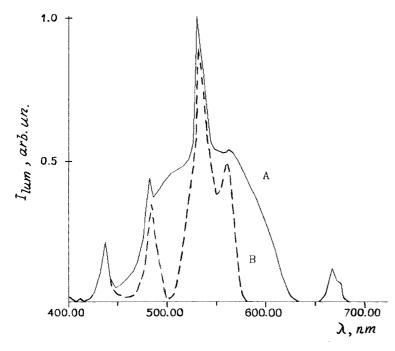


**Рис. 2.** Спектр люминесценции эрбия в алюмосиликофосфатном стекле  ${\rm Ei}^{3+}$  (A) и  ${\rm Ti}^{3+}{\rm -Er}^{3+}$  (B).

спектре люминесценции стекла, соактивированного одновременно  ${\rm Er^{3+}}$  и  ${\rm Ti^{3+}}$ , относительная интенсивность полосы люминесценции титана уменьшается более чем в 10 раз. При этом отмечено увеличение интенсивности люминесценции эрбия на переходе  ${}^4{\rm I}_{13/2} \to {}^4{\rm I}_{15/2}$  ( $\lambda=1.538\,\mu{\rm m}$ ) после введения в матрицу ионов титана (рис. 2).

В спектре возбуждения люминесценции иона  $Er^{3+}$  в алюмосиликофосфатном стекле  $Ti^{3+}$ – $Er^{3+}$  (рис. 3) в спектральной области 500–700 nm присутствует полоса, соответствующая поглощению иона  $Ti^{3+}$ , что свидетельствует о безызлучательном переносе энергии  $Ti^{3+} \to Er^{3+}$ . При исследовании кинетики затухания люминесценции было обнаружено сокращение среднего времени жизни возбужденного состояния ионов  $Ti^{3+}$  с 6 до 2.5  $\mu$ s в присутствии ионов  $Er^{3+}$ . При этом

Письма в ЖТФ, 1997, том 23, № 21



**Рис. 3.** Спектр возбуждения люминесценции эрбия в алюмосиликофосфатном стекле  ${\rm Ti}^{3+}{\rm -Er}^{3+}$  (A) и  ${\rm Er}^{3+}$  (B).

кинетическая кривая носит неэкспоненциальный характер. Механизм переноса энергии  $\mathrm{Ti}^{3+} \to \mathrm{Er}^{3+}$ , по всей видимости, диполь-дипольный. Такое утверждение нам позволили сделать соответствующие расчеты по уравнению

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{OD}} - \frac{C_A}{C_0} \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right) \left(\frac{t}{\tau_{OD}}\right)^{3/S}\right),\tag{1}$$

где  $\rho(t)$  — закон затухания люминесценции донора;  $\tau_{OD}$  — средняя длительность затухания люминесценции донора в отсутствии тушения;  $C_A$  — концентрация молекул акцептора энергии;  $t_0$  — критическая концентрация переноса энергии; t — время затухания люминесценции донора, нормированное на интенсивность;  $\Gamma(x)$  — гамма-функция;

Письма в ЖТФ, 1997, том 23, № 21

S — постоянная определяемая механизмом безызлучательного переноса энергии. Расчеты, проведенные с использованием вычислительной техники, показали, что уравнение (1) наиболее удовлетворительно описывает экспериментальную кривую кинетики затухания люминесценции титана при предположенгии диполь-дипольного механизма переноса, когда S=6. Исходя из этого определена критическая концентрация переноса энергии  $C_0=0.032\,\mathrm{mol/l}$ .

По формуле

$$R = \left(\frac{3}{4\pi C_0}\right)^{1/3} \tag{2}$$

было определено критическое расстояние переноса  $1R = 1.95 \, \mathrm{nm}$ .

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

## Список литературы

- [1] 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. N 1.
- [2] Scrano D. // IEEE J. QE, 1996. T. 32. N 5. P. 628-638.
- [3] Батяев И.М., Суханов С.Б. // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. В. 6. С. 1367-1370.
- [4] Батяев И.М., Голодова И.В. // Опт. и спектр. 1994. Т. 77. В. 1. С. 81-83.
- [5] Суханов С.Б. Спектрально-люминесцентные свойства фосфатного стекла, активированного титаном (III) и неодимом (III). Автореф. канд. дис. СПб.: РГПУ, 1994.
- [6] Голодова И.В. Спектрально-люминесцентные и некоторые физико-химические свойства галийфосфатных стекол, активированных ионами Ті<sup>3+</sup> и Nd<sup>3+</sup>. Автореф. канд. дис. СПб.: РГПУ, 1994.
- 7] Батяев И.М., Клещинов Е.Б. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 12.
- [8] Batajev I.M., Sukhanov S.B., Lasor O.A., Kletchinov E.B. // Abstract of XIth conference "Physical methods in coordination chemistry". Kishinev, 1993. P. 85.
- [9] Батяев И.М., Суханов С.Б. // Письма ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 10. С. 38-42.
- [10] Батяев И.М., Голодова И.В. // Опт. и спект. 1995. Т. 78. В. 3. С. 468-470.