

05;07

## Кооперативная сенсбилизация люминесценции неодима ионами титана (III) и марганца (II) в калийалюмосиликофосфатном стекле

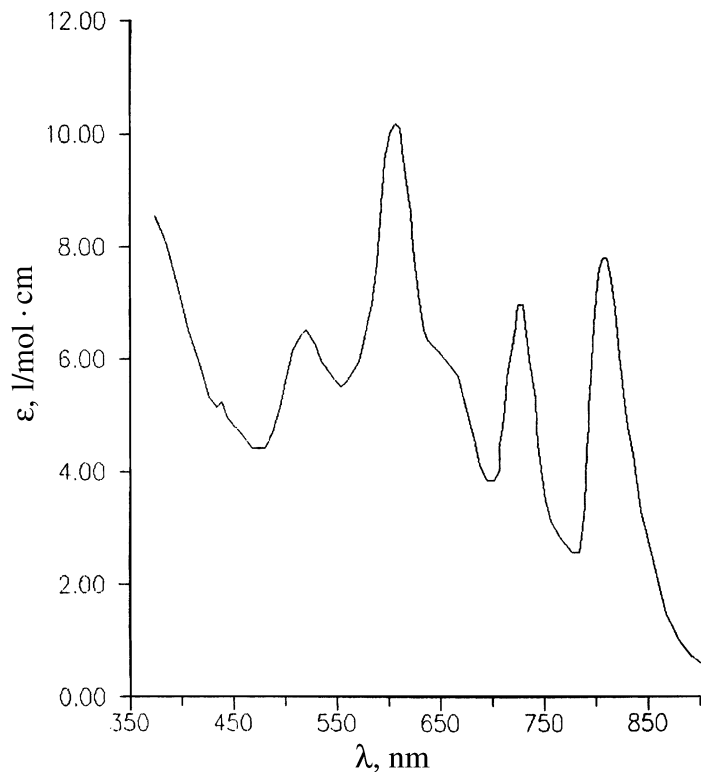
© Е.Б. Клецинов, И.М. Батяев, С.М. Бегельдиева, Д.В. Харитонов

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

Поступило в Редакцию 14 января 2002 г.

Синтезирован люминофор на основе калийалюмосиликофосфатного стекла, активированного титаном (III), марганцем (II) и неодимом (III). Показано наличие кооперативной сенсбилизации люминесценции неодима ионами титана и марганца в исследованном стекле по диполь-дипольному механизму.

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения достаточно эффективно применяется в физике лазерных материалов для улучшения эффективности накачки оптических квантовых генераторов. В настоящей работе изучена возможность безызлучательной передачи энергии возбуждения в стекле с тремя активаторами —  $Ti^{3+}$ – $Mn^{2+}$ – $Nd^{3+}$ . Ранее нами был изучен ряд биактивированных систем, содержащих излучающий редкоземельный (РЗ) ион и  $3d$ -сенсбилизатор [1–9]. В результате этих исследований удалось получить стеклообразные РЗ-люминофоры, эффективно возбуждающиеся ламповой накачкой во всем видимом диапазоне. Однако исследованные нами сенсбилизаторы не обеспечивали поглощение ламповой накачки в УФ-диапазоне. В таком варианте энергия накачивающей лампы в УФ-диапазоне не может быть конвертирована в энергию лазерного излучения и, следовательно, теряется бесполезно. Ионы марганца (II), обладающие абсорбционной полосой в ближней УФ-области, могли бы позволить частично нивелировать этот недостаток. С этих позиций нами было синтезировано и исследовано калийалюмосиликофосфатное стекло (КАСФС), соактивированное ионами  $Ti^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Nd^{3+}$ . Был проведен ряд экспериментов, которые



**Рис. 1.** Спектр поглощения стекла КАСФС- $Ti^{3+}$ - $Mn^{2+}$ - $Nd^{3+}$ .

позволили сделать вывод о наличии кооперативной сенсбилизации люминесценции неодима ионами титана и марганца.

Синтез стеклообразной матрицы проводился по методу соосаждения из растворов, обуславливающего высокую степень однородности получаемого стекла. Концентрации ионов-активаторов составляли (в процентах по массе): 0.5% неодима, 3% для марганца и 0.5% для титана.

В электронном спектре поглощения полученного стекла (рис. 1) наблюдается суперпозиция абсорбционных полос  $Ti^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Nd^{3+}$ . Никаких видимых отличий от спектров соответствующих несоактивированных ионов нами не обнаружено.

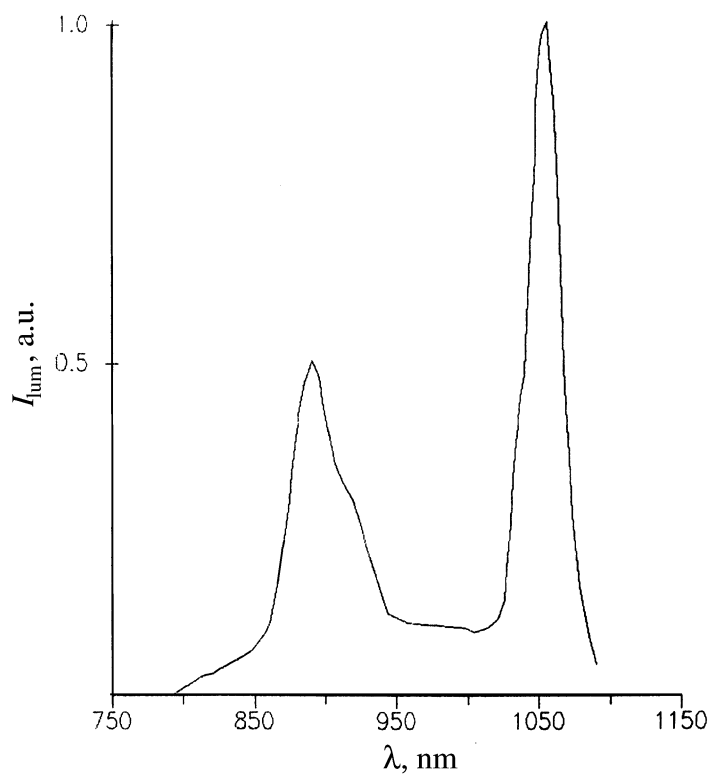
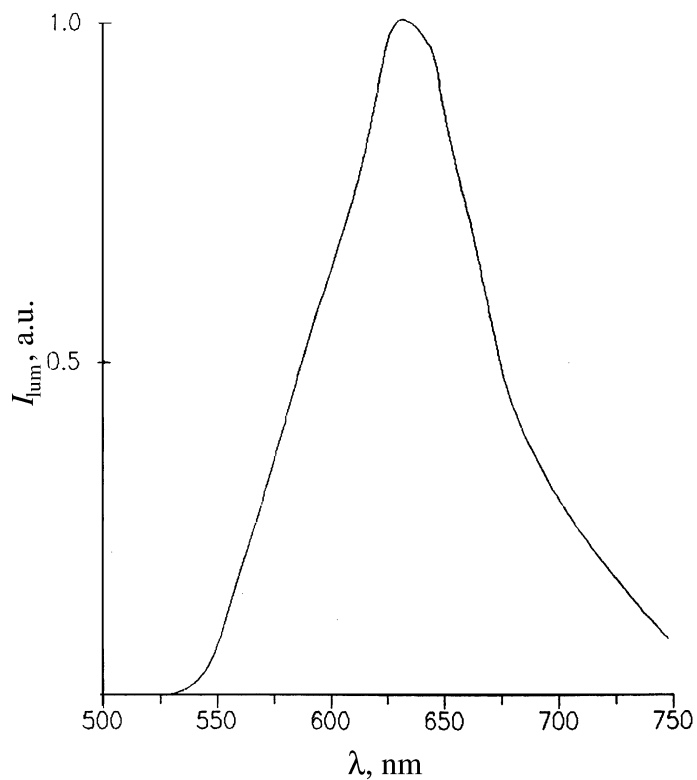


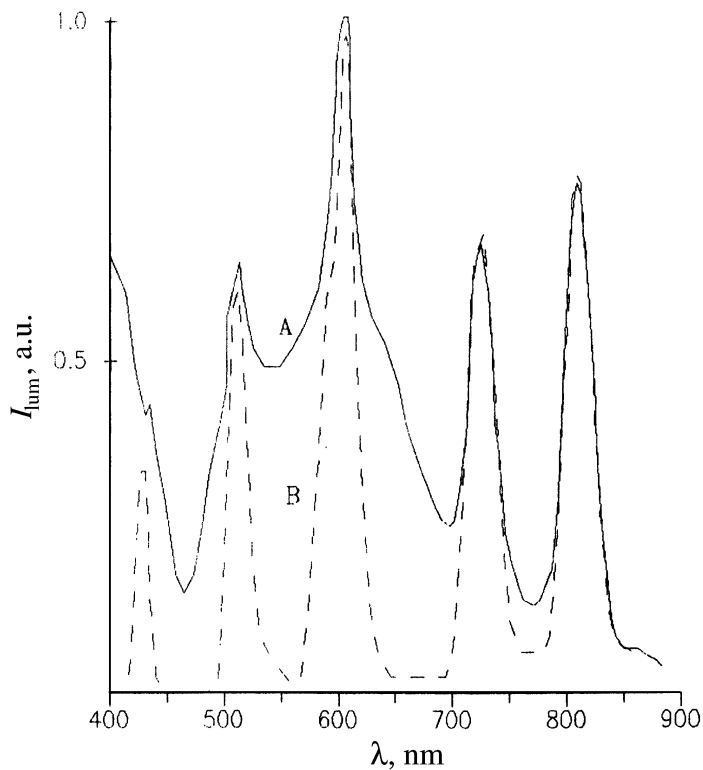
Рис. 2. Спектр люминесценции стекла КАСФС- $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Nd}^{3+}$ .

Регистрация спектров люминесценции проводилась на спектрометре СДЛ-1 с использованием ФЭУ-79 и ФЭУ-39А. В качестве источников возбуждения использовались лампа ДРШ с различными светофильтрами, гелий-неоновый лазер ЛГН-222 ( $\lambda = 630 \text{ nm}$ ) и азотный лазер ( $\lambda = 337 \text{ nm}$ ). В спектре люминесценции в КАСФС- $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  (рис. 2) наблюдаются интенсивные узкие полосы в области  $\lambda_{\text{max}} = 890$  и  $\lambda_{\text{max}} = 1055 \text{ nm}$ , которые следует отнести к излучательным переходам иона  $\text{Nd}^{3+}$ :  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  и  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ , и чрезвычайно слабая широкая полоса 800–1000 nm, относящаяся к каналу люминесценции  $\text{Ti}^{3+}$  ( ${}^2\text{E}_g - {}^2\text{T}_{2g}$ ). Интенсивность этой полосы более чем в 10 раз



**Рис. 3.** Спектр люминесценции стекла КАСФС- $\text{Mn}^{2+}$ .

ниже интенсивности люминесценции несоактивированных ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в этой же матрице. Полосы люминесценции марганца (II), ожидаемой в области 630 nm (переход  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1$ ) (рис. 3) зафиксировать не удалось. Таким образом, очевидно тушение люминесценции ионов титана и марганца в КАСФС- $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Nd}^{3+}$ . Это позволяет предположить процесс безызлучательного переноса энергии возбуждения ионов титана и марганца на метастабильный  ${}^4\text{F}_{3/2}$ -уровень неодима (кооперативной сенсбилизации). Такое предположение может быть подтверждено анализом спектров возбуждения люминесценции неодима



**Рис. 4.** Спектр возбуждения люминесценции неодима в стекле КАСФС- $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  (А) и КАСФС- $\text{Nd}^{3+}$  (В).

по каналу  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  в полученном стекле КАСФС- $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  и стекле КАСФС, активированном только ионами  $\text{Nd}^{3+}$ .

Результаты исследования спектров возбуждения представлены на (рис. 4). Хорошо видно, что после введения в матрицу ионов титана (III) и марганца (II) спектр претерпевает существенные изменения — появляются дополнительные широкие полосы, которые соответствуют по положению абсорбционным полосам ионов  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . Это подтверждает присутствие эффекта кооперативной сенсibilизации неодима в исследованном стекле.

Эффективность переноса энергии и вклад каждого из двух сенсibilизаторов может быть определен из сравнительного анализа кинетических кривых распада возбужденного состояния титана (III) и марганца (II) в стеклах, содержащих и не содержащих неодим. В результате этих исследований было обнаружено следующее: в паре  $Ti^{3+}-Nd^{3+}$  среднее время свечения титана сокращается с 6 до  $1.5 \mu s$ , а в паре  $Mn^{2+}-Nd^{3+}$  время люминесценции марганца сокращается с 6 до 2 ms.

Моделирование полученных кинетических кривых с использованием известных функций, описывающих затухание люминесценции донора в присутствии акцептора [9], позволило определить механизм переноса энергии и в системе  $Ti^{3+}-Nd^{3+}$ , и в системе  $Mn^{2+}-Nd^{3+}$  как диполь-дипольный. Расчет квантовой эффективности переноса по формуле

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

где  $\tau_d$  и  $\tau_{od}$  — время свечения донора в присутствии акцептора и без него, показал, что она составляет соответственно 0.75 и 0.66. Следовательно, в КАСФС- $Ti^{3+}-Mn^{2+}-Nd^{3+}$  ионы титана оказывают более существенный вклад в процесс сенсibilизации.

Таким образом, впервые показана возможность кооперативной сенсibilизации люминесценции неодима ионами титана (III) и марганца (II) 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. 1966. 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. В. 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 сенсibilизация некоторых трехзарядных 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.
- [10] *Ермолаев В.А., Бодунов Е.Н., Свешников Е.Б., Шахвердов Т.А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977. 178 с.