

**ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ
НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА
В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ТЬ³⁺ В СТЕКЛАХ,
СОАКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТЬ³⁺ И УЬ³⁺**

*Б. М. Антипенко, А. В. Дмитриук, Г. О. Карапетян,
В. С. Зубкова, В. И. Косяков, А. А. Мак и Н. В. Михайлова*

Исследована кооперативная сенсбилизация люминесценции ТЬ³⁺ ионами УЬ³⁺, возбуждаемыми излучением неодимового лазера, в стеклах. Измерен квантовый выход процесса кооперативной сенсбилизации и его зависимость от интенсивности возбуждающего излучения, состава стекла, концентрации соактиваторов и температуры.

Исследования последних лет показали, что процессы, являющиеся результатом взаимодействия двух или более частиц, находящихся в возбужденных состояниях, достаточно распространены. К числу таких кооперативных процессов, например, относятся кумуляция энергии возбуждения в кристаллах с одним активатором [1], нелинейное тушение люминесценции [2], кооперативная сенсбилизированная люминесценция [3], комбинационное возбуждение [4]. Настоящая работа посвящена исследованию кооперативной сенсбилизации люминесценции ТЬ³⁺ ионами УЬ³⁺ в стеклах.

При облучении стекол, соактивированных ионами ТЬ³⁺ и УЬ³⁺, излучением неодимового лазера с $\lambda=1.06$ мкм, работающего как в режиме свободной генерации, так и в режиме модулированной добротности, наблюдается зеленая люминесценция ионов ТЬ³⁺ (рис. 1, а). С целью выяснения механизма явления нами было проведено систематическое исследование его на образцах двух типов стекол, составы которых (по синтезу) приведены в таблице. Там же приведены длительности затухания люминесценции активаторов и относительные значения эффективности преобразования ($n'_{\text{ТВ}}/W_{\text{Г}}$) излучения неодимового лазера, работающего в режиме свободной генерации ($t_{\text{Г}}=2 \cdot 10^{-4}$ сек., $W_{\text{Г}}=3.5$ дж). $\tau_{\text{ТВ}}^{\text{неп.}}$ измерялись при возбуждении ионов ТЬ³⁺ ультрафиолетовым излучением импульсной лампы ИСП-100.2, а $\tau_{\text{УБ}}$ — при возбуждении ионов УЬ³⁺ излучением неодимового лазера, работающего в режиме модулированной добротности ($t_{\text{Г}}=4 \cdot 10^{-8}$ сек., $W_{\text{Г}}=0.35$ дж). Мерой $n'_{\text{ТВ}}$ служила площадь под кривой высвечивания ионов ТЬ³⁺.

Схема уровней энергии ионов ТЬ³⁺ и УЬ³⁺ в стекле (рис. 1, б) позволяет для объяснения явления преобразования излучения неодимового лазера в люминесценцию ионов ТЬ³⁺ привлечь любой из следующих механизмов: двухфотонное возбуждение, комбинационное возбуждение, кооперативная сенсбилизированная люминесценция [5]. Как следует из таблицы, стекла, активированные только ионами ТЬ³⁺, не люминесцируют при облучении их излучением неодимового лазера, тем самым из возможных механизмов возбуждения исключается двухфотонное поглощение.

Необходимость соактивации еще не позволяет сделать выбор между двумя оставшимися механизмами, так как оба механизма включают в себя в качестве промежуточного этапа возбуждение ионов УЬ³⁺. Однако при-

близительно квадратичная зависимость $n'_{\text{тв}}/W_r$ от концентрации Yb^{3+} , наблюдаемая в первой группе образцов, для которой сопоставление возможно, так как $t_{\text{генер.}} < \tau_{\text{Yb}}$, указывает на важную роль в процессе преобразования излучения кооперативной сенсibilизованной люминесценции.

Одним из главных факторов, определяющих выход кооперативной сенсibilизованной люминесценции, является плотность возбуждения Yb^{3+} . Отсюда следует, что если в преобразовании излучения этот механизм играет главную роль, то при условии $t_{\text{генер.}} < \tau_{\text{Yb}}$ эффективность преобразования будет зависеть только от энергии излучения лазера, но не от режима его работы (моноимпульсный, свободная генерация).

Проведенное нами исследование зависимости эффективности возбуждения Tb^{3+} от энергии излучения неодимового лазера (в режимах свободной

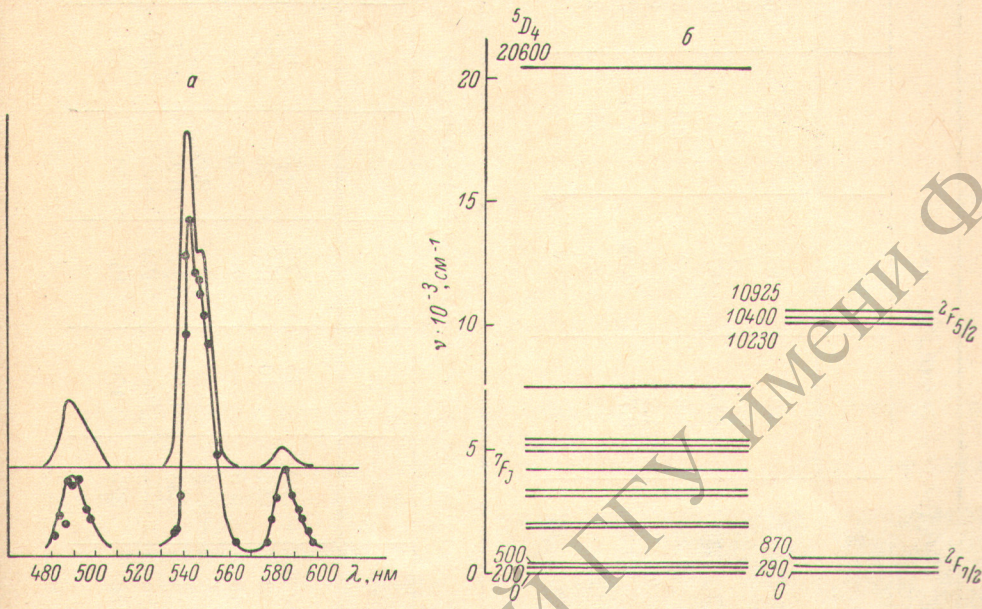


Рис. 1.

a — спектр люминесценции стекла № 12 при УФ возбуждении (1) и при возбуждении лазерным излучением (2); б — эмпирические схемы термов ионов Tb^{3+} и Yb^{3+} в стекле [8].

генерации и модулированной добротности) показало (рис. 2), что при данных величинах энергии и мощности возбуждающей радиации процесс возбуждения Tb^{3+} двухквантовый¹ и что энергия, а не мощность определяют выход возбужденных состояний Tb^{3+} . Различия в значениях величины эффективности возбуждения Tb^{3+} при возбуждении моноимпульсом и в режиме свободной генерации для образца 23 обусловлено тем, что $t_{\text{генер.}}^M \ll \tau_{\text{Yb}}$, но $\tau_{\text{Yb}} \ll t_{\text{генер.}}^{\text{своб.}}$. Зависимость эффективности возбуждения Tb^{3+} от энергии излучения является веским аргументом в пользу того, что в рассматриваемом случае действует механизм кооперативной сенсibilизованной люминесценции.

Недвусмысленным доказательством этого служит наблюдаемое при возбуждении моноимпульсом разгорание люминесценции Tb^{3+} с характеристическим временем, приблизительно равным $\tau_{\text{Yb}}/2$ (рис. 3). Таким образом, при данных условиях возбуждения при комнатной температуре кооперативная сенсibilизованная люминесценция является тем физическим механизмом, посредством которого излучение неодимового лазера преобразуется в люминесценцию Tb^{3+} в стеклах, соактивированных ионами Tb^{3+} и Yb^{3+} .

¹ Незначительное отклонение от квадратичной зависимости в случае моноимпульсного режима связано с просветлением по ионам Yb^{3+} .

Основа: Na₂O₃ (15%) * + B₂O₃ (31,2%) + SiO₂ (52,1)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$C_{Yb_2O_3}$	0.15	0.15	0.15	0.15	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6
$C_{Tb_2O_3}$	0.2	0.35	0.7	1.4	0.2	0.35	0.7	1.4	0.2	0.35	0.7	1.1
$C_{Y_2O_3}$	1.35	1.2	0.85	0.15	1.2	1.05	0.7	—	0.9	0.75	0.4	—
$\tau_{Tb}^{неп. **}$	2.2	2.3	2.4	2.3	2.2	2.3	2.3	2.1	2.3	2.2	2.2	2.0
$\tau_{Tb}^{зав.}$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2	1.3	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1
τ_{Yb}	1.0	0.9	0.84	0.49	0.99	0.76	0.68	0.37	0.63	0.53	0.49	0.37
n_{Tb}/W_r	1.0	4.0	6.9	20	6.0	12	28	45	22	41	90	110

Основа: SiO₂ (35%) + B₂O₃ (25%) + P₂O₅ (2%) + K₂O (1%) + BaO (12%)

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
$C_{Tb_2O_3}$	2	5	10	15	2	5	10	15	2	5	10	—	—	2	5
$C_{Yb_2O_3}$	5	5	5	5	10	10	10	10	15	15	15	15	20	—	—
$C_{Y_2O_3}$	18	15	10	5	13	10	5	—	8	5	—	10	5	23	20
$\tau_{Tb}^{неп. **}$	1.8	1.4	0.74	0.18	1.4	1.23	0.63	0.20	1.0	0.09	0.39	—	—	2.0	2.0
$\tau_{Tb}^{зав.}$	0.840	0.87	0.68	0.35	0.43	0.43	0.38	0.30	0.34	0.34	0.27	—	—	—	—
τ_{Yb}	0.13	0.12	0.067	0.049	0.046	0.043	0.025	0.024	0.014	0.018	0.010	0.018	0.01	—	—
n_{Tb}/W_r	130	230	320	110	56	150	225	160	16	51	32	—	—	—	—

* Концентрации даны в мольных процентах.

** Значения τ приведены в мсек.

Для кооперативной сенсibilизованной люминесценции ионов Tb^{3+} уравнение скоростей имеет вид

$$dn'_{Tb}/dt = \alpha (n'_{Yb})^2 N_{Tb}^0 - n'_{Tb}/\tau'_{Tb} - \beta n'_{Tb} (N_{Yb}^0)^2,$$

где α и β — феноменологические константы кооперативного процесса (прямого и обратного), штрихом обозначено электронно-возбужденное состояние.

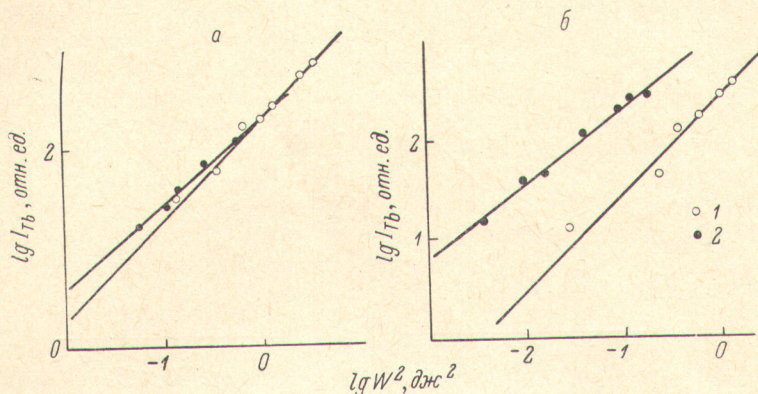


Рис. 2. Зависимость эффективности возбуждения ионов Tb^{3+} (а — стекло № 12, б — стекло № 23) от энергии излучения неодимового лазера в режимах свободной генерации $W_T=3.5$ Дж. $t_H=2 \cdot 10^{-4}$ сек. (1) и модулированной добротности $W_T=0.35$ Дж., $t_H=4 \cdot 10^{-3}$ сек. (2).

Представляло интерес экспериментально определить вид члена накачки. Из кривых разгорания люминесценции Tb^{3+} ряда стекол (3, 7, 9, 10, 11, 12), полученных при возбуждении моноимпульсом, были определены абсолютные значения

$(dn'_{Tb}/dt)_{t \rightarrow 0}$ (рис. 4).² Эти данные позволили записать член накачки в виде $\alpha (N_{Tb}^0, N_{Yb}^0) \times (n'_{Yb})^2 N_{Tb}^0$. Слабая зависимость α от концентрации соактиваторов при резкой зависимости недиагонального матричного элемента оператора возмущения от расстояния (как R^{-20} [6]) свидетельствует о том, что плотность упаковки активатора в стекле не сильно зависит от его концентрации при изменении ее в некоторых пределах. Полученные значения $(dn'_{Tb}/dt)_{t \rightarrow 0}$ при известных N_{Tb}^0 и n'_{Yb} (последняя определялась по доле энергии лазерного излучения, пошедшей на возбуждение Yb^{3+}) в предположении среднестатистического распределения активаторов в стекле позволяют найти феноменологическую константу α кооперативного взаимодействия, которая для стекла № 12 равна $2 \cdot 10^{-39}$ см⁶/сек., а для стекла № 13 равна $2 \cdot 10^{-41}$ см⁶/сек. На наш взгляд, эти различия обусловлены структурными особенностями стекол, указанными в [6].

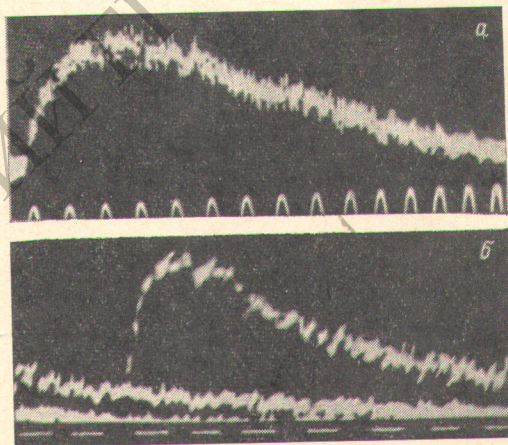


Рис. 3. Осциллограмма свечения ионов Tb^{3+} при моноимпульсном облучении.

а — стекло № 7, цена метки 250 мксек.; б — стекло № 13, цена метки 50 мксек.

2 Калибровка аппаратуры осуществлялась по селеновому фотоэлементу с известной абсолютной спектральной чувствительностью. Квантовый выход люминесценции Tb^{3+} полагался равным 0.1 (по сокращению времени жизни Tb^{3+}).

ных составов. Образец № 12 вследствие сегрегации активаторов [7], по-видимому, имеет более высокие (приблизительно в $\sqrt[3]{100}$ раз) локальные концентрации активаторов, чем стекло № 13, относительно которого есть основания предполагать, что в нем сегрегация активаторов не имеет места. При нашем методе определения феноменологической константы это обстоятельство и проявилось в различии ее значений для стекол разных основ.

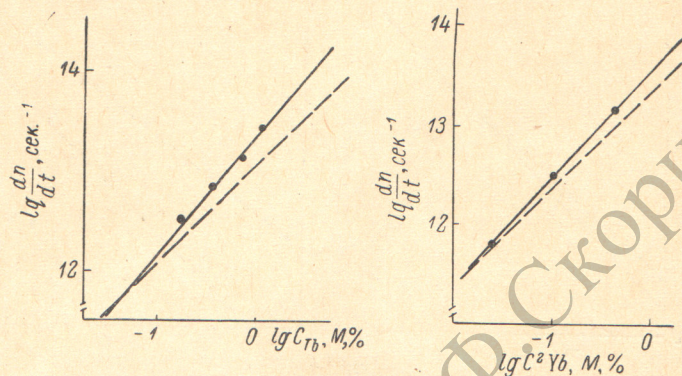


Рис. 4. Зависимости начальной скорости возбуждения ионов Tb^{3+} от концентраций ионов Tb^{3+} и Yb^{3+} .

Зависимости получены при моноимпульсном возбуждении стекол № 3, 7, 9, 10, 11, 12.

Феноменологическая константа является динамической характеристикой процесса преобразования лазерного излучения в люминесценцию Tb^{3+} . В качестве параметра, характеризующего эффективность преобразования (энергетическая характеристика), может выступать квантовый выход кооперативного возбуждения люминесценции Tb^{3+} с $\lambda=542$ нм, определяемый как $n'_{Tb}/n'_{Yb} \eta_{542}$ (где n'_{Tb} — число возбужденных ионов Tb^{3+}

в $см^3$, n'_{Yb} — число возбужденных Yb^{3+} в $см^3$, η_{542} — квантовый выход полосы люминесценции Tb^{3+} с $\lambda=542$ нм), который для образца № 12 оказался равным $\sim 10^{-7}$ при $n'_{Yb} \sim 10^{17} см^{-3}$. У введенного здесь квантового выхода имеется особенность, вытекающая из самой природы процесса. Квантовый выход оказывается зависящим от интенсивности возбуждающего света.

На рис. 5 представлена температурная зависимость эффективности преобразования n'_{Tb}/W_r излучения неодимового лазера ($W_r=3.5$ дж, $t_n=2 \cdot 10^{-4}$ сек.) в люминесценцию Tb^{3+} (стекло № 12).

Как видно из рис. 5, n'_{Tb}/W_r зависит от температуры по экспоненциальному закону с энергией активации равной $(1700 \pm 80) см^{-1}$. Учитывая кооперативный характер процесса возбуждения иона Tb^{3+} , получим значение $(850 \pm 40) см^{-1}$, хорошо согласующееся с энергией верхнего штарковского подуровня основного состояния иона Yb^{3+} ($870 \pm 80) см^{-1}$ (рис. 1). Так как энергия активации процесса преобразования излучения не отличается от энергии активации процесса поглощения иона Yb^{3+} на длине волны 1.06 мкм, то это означает, что при кооперативном механизме взаимодействия равноэффективно участвуют два самых нижних подуровня воз-

бужденного состояния иона Yb^{3+} и что само взаимодействие носит резонансный характер.

Резонансный характер взаимодействия двух метастабильных состояний несет в себе возможность обратного переноса энергии, равновероятного с прямым, который в данном случае обнаружил себя тем, что длительность затухания люминесценции Tb^{3+} при кооперативном возбуждении отличается от длительности затухания люминесценции при непосредственном ее возбуждении (см. таблицу). Это различие свидетельствует о малости скорости миграции по ионам Tb^{3+} , т. е. при кооперативном возбуждении иона Tb^{3+} возбуждение остается локализованным на тех ионах Tb^{3+} , которые помимо спонтанного распада имеют новый канал дезактивации — обратный перенос. Низкое значение скорости миграции, по-видимому, связано с потерей резонанса из-за различия локального поля иона Tb^{3+} , имеющего в ближайшем окружении два иона Yb^{3+} , по сравнению с локальным полем изолированного иона. Оценив скорость обратного переноса для стекла № 12 $W = 1/\tau_{\text{Tb}^{3+}}^{\text{раб}} - 1/\tau_{\text{Tb}^{3+}}^{\text{неп}}$, мы определили по ней феноменологическую константу кооперативного взаимодействия $W = \alpha (N_{\text{Yb}}^0)^2 = \alpha (2.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3})^2$. Полученное значение $8 \cdot 10^{-39} \text{ см}^6/\text{сек}$. хорошо согласуется с приведенным выше $2 \cdot 10^{-39} \text{ см}^6/\text{сек}$.

Таким образом, показано, что при выбранных условиях эксперимента механизмом преобразования излучения неодимового лазера в люминесценцию Tb^{3+} является кооперативная сенсibilизованная люминесценция. Определены численные характеристики процесса, установлена их связь со структурой стекла и подтверждено влияние сегрегации активаторов на процессы передачи энергии в стекле.

В заключение пользуемся случаем выразить нашу благодарность Д. С. Прилежаеву и В. А. Фромзелю за полезные обсуждения работы, а также И. И. Косовой за помощь при изготовлении образцов.

Литература

- [1] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Письма в ЖЭТФ, 3, 494, 1966.
- [2] Н. А. Толстой, А. П. Абрамов. Опт. и спектр., 20, 496, 1966.
- [3] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Письма в ЖЭТФ, 4, 471, 1966.
- [4] В. И. Билак, Г. М. Зверев, Г. О. Карапетян, А. М. Онищенко. Письма в ЖЭТФ, 14, 301, 1971.
- [5] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Спектроскопия кристаллов, 135. Изд. «Наука», М., 1970.
- [6] Т. Мijakawa, D. L. Dexter. Phys. Rev., 81, 70, 1970.
- [7] А. В. Дмитриук, Г. О. Карапетян, С. В. Никитин. Влияние сегрегации активаторов на передачу энергии в стеклах. Ж. прикл. спектр., 18, 869, 1973.
- [8] Г. О. Карапетян, А. Л. Рейшахрит. Неорг. материалы, 3, 217, 1967.

Поступило в Редакцию 6 марта 1972 г.