

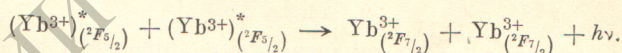
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.37 : 666.22

КООПЕРАТИВНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В СТЕКЛАХ,
АКТИВИРОВАННЫХ Yb^{3+} А. В. Дмитриук, Г. О. Каранетян, В. И. Косяков, Б. М. Макушкин
и В. А. Широких

В последние годы появился ряд работ [1-5], в которых сообщалось о наблюдении люминесценции с различными длинами волны в видимой области спектра при возбуждении инфракрасным излучением с $\lambda \approx 1$ мкм кристаллов и стекол, содержащих ионы Yb^{3+} в сочетании с другими редкоземельными активаторами (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+}). Эти явления получили название сенсibilизированной кооперативной люминесценции, ступенчатого возбуждения или комбинационного возбуждения в зависимости от механизма, предлагаемого авторами для объяснения наблюдавшихся закономерностей. Обсуждение указанной терминологии и вкладываемого в нее содержания имеется в ряде работ.

Мы зарегистрировали зеленое свечение в стеклах, активированных Yb^{3+} и Gd^{3+} при возбуждении излучением лазера с длиной волны 1.06 мкм.¹ Как известно [6], ни Yb^{3+} , ни Gd^{3+} не имеют разрешенных для переходов энергетических состояний, отстоящих от основного на $20\,000\text{ см}^{-1}$, и при обычных условиях возбуждения не излучают зеленого свечения (Yb^{3+} излучает $\lambda \approx 977-1060$ нм, а Gd^{3+} $\lambda \approx 312 \div 316$ нм). Однако недавно появилось сообщение [7] о наблюдении зеленой люминесценции в кристаллическом порошке YbPO_4 при возбуждении излучением $\lambda \approx 1$ мкм (в полосе поглощения $\text{Yb}^{3+} 2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$). Авторы назвали наблюдавшееся явление кооперативной люминесценцией и объяснили его как одновременную релаксацию двух взаимодействующих возбужденных ионов Yb^{3+} из состояния $2F_{5/2}$ в состояние $2F_{7/2}$ с испусканием удвоенного по энергии кванта излучения



В связи с предлагаемой в [7] трактовкой обнаруженного свечения можно было бы ожидать, что кооперативная люминесценция будет наблюдаться лишь в средах, где ион Yb^{3+} выступает в качестве компоненты матричной основы, поскольку необходимым условием этого является, по-видимому, сильное взаимодействие возбуждаемых ионов. Однако нам удалось наблюдать аналогичное свечение в стеклах, содержащих Yb^{3+} в качестве активирующей примеси в количествах от 10 до 2.5 мол.%. Осциллограмма сигнала зеленой люминесценции наших образцов, возбуждаемой излучением лазера с энергией в импульсе ≈ 2 Дж. и $t_{\text{и}} \approx 50$ нсек., приведена на рис. 1.

Основанием для того, чтобы считать наблюдавшееся нами свечение именно кооперативной люминесценцией Yb^{3+} , а не причинами, обусловленными наличием примесей, служат следующие полученные нами результаты.

1. В соответствии с теоретическими оценками для кооперативной люминесценции Yb^{3+} [7] зарегистрированное нами зеленое свечение имеет постоянную времени затухания $\tau_{\text{зел.}} \approx \tau_{\text{Yb}}/2$, где τ_{Yb} — постоянная времени затухания инфракрасной люминесценции одиночного иона Yb^{3+} в данной матрице. Для образцов с концентрацией Yb^{3+} 2.5, 5.0, 10 мол. % τ_{Yb} оказалось равным соответственно 500, 70 и 50 мксек., а $\tau_{\text{зел.}}$ соответственно 230, 35 и 25 мксек.

2. Если бы зеленое свечение было вызвано кооперативной сенсibilизацией ионов, содержащихся в качестве паразитных примесей в наших образцах (например, Er^{3+} , Tb^{3+}), то подобное свечение с необходимостью должно проявиться и при УФ возбуждении с характерным для этих ионов спектром излучения, поскольку «прямое» УФ возбуждение намного эффективнее кооперативной сенсibilизации. Однако опыты с УФ возбуждением показали содержание в наших образцах лишь незначительной примеси Tb^{3+} , что было обнаружено по наличию слабых узких линий с $\lambda \approx 542$ и 486 нм. Срав-

¹ Гадолиний вводился в стекло для возможности эквимолекулярной замены иттербием без нарушения структуры стекла.

нение с контрольными образцами, содержащими известное количество Tb^{3+} , дало возможность оценить содержание примеси Tb^{3+} как 0.01 мол.%. Других линий, которые можно было бы отнести за счет примесей в области 460—600 нм, обнаружено не было. В паспортах окислов, использованных при варке стекол, указано, что содержание примеси редких земель менее 0.01 мол.% от основного окисла.

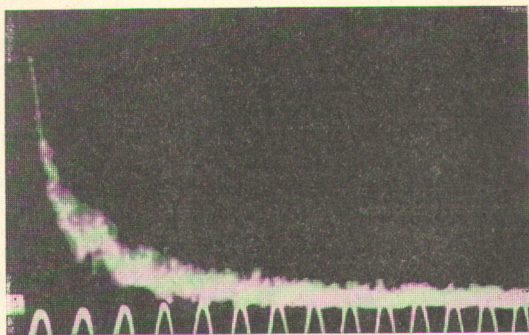


Рис. 1. Оциллограмма зеленой люминесценции стекла, содержащего 10 мол.% Yb_2O_3 и 15 мол.% Gd_2O_3 (возбуждение моноимпульсом неодимового лазера, метки времени 50 мксек.).

3. Если считать, что посторонние примеси не удается возбудить УФ излучением (интенсивность их свечения слишком мала для наблюдения), но моноимпульс неодимового лазера благодаря высокой интенсивности излучения позволяет проявиться кооперативной сенсibilизации примесей и тем самым привести к ошибочности предложенной трактовки наблюдавшегося нами зеленого свечения, то следовало бы ожидать гораздо более длительных времен затухания этого свечения. Например, при малых концентрациях $Tb^{3+} \approx 0.1$ мол.% в стеклах, аналогичных использованному в данной работе, $\tau_{Tb} \approx 3$ мсек. Однако, как указано в п. 1, наблюдаемые нами значения $\tau_{зел.}$ гораздо меньше, и существует хорошая корреляция между $\tau_{зел.}$ и τ_{Yb} .

4. Был зарегистрирован спектр наблюдавшегося зеленого свечения. Ввиду малой интенсивности свечения произвести регистрацию спектра с помощью спектрографа не удалось даже при 30-кратном импульсном экспонировании с предельной энергией возбуждения, которую допустимо было подавать, не опасаясь разрушения образца. Спектр удалось построить по точкам при фотоэлектрической регистрации. На рис. 2 приведен спектр свечения, построенный в результате усреднения трех отдельных опытов. На этом рисунке видна также слабая линия с $\lambda \approx 543$ нм, которая может быть связана с явлением кооперативной сенсibilизации тербия иттербием (Tb^{3+} — малая примесь, обнаруженная и в опытах с УФ возбуждением).

Перечисленные экспериментальные результаты можно интерпретировать как кооперативную люминесценцию в стеклах, активированных Yb^{3+} . Наблюдавшаяся структура спектра свечения, по-видимому, свидетельствует об образовании парных центров Yb^{3+} с обобщенными электронными состояниями.

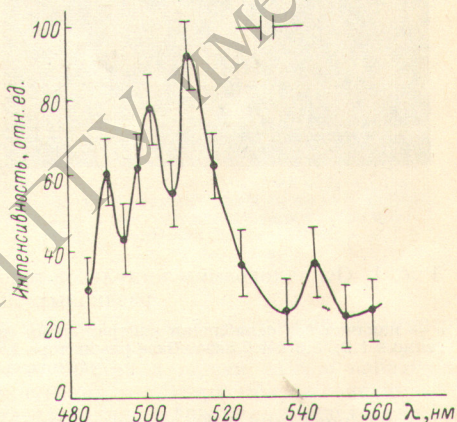


Рис. 2. Усредненный спектр люминесценции стекла, содержащего 2.5 мол.% Yb_2O_3 и 22.5 мол.% Gd_2O_3 .

Литература

- [1] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, Письма в ЖЭТФ, 4, 471, 1966.
- [2] Л. Д. Ливанова, И. Г. Сайткулов, А. Л. Столов. ФТТ, 11, 918, 1969.
- [3] J. Kingsley. J. Appl. Phys., 41, 1, 1970.
- [4] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 31, 944, 1971.
- [5] В. И. Биляк, Г. М. Зверев, Г. О. Карапетян, А. М. Онищенко. Письма в ЖЭТФ, 14, 301, 1971.
- [6] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite. Appl. Optics, 2, 675, 1965.
- [7] E. Nakazawa, S. Shiono. Phys. Rev. Lett., 25, 25, 1970.

Поступило в Редакцию 15 декабря 1972 г.