

Кооперативная сенсбилизация люминесценции и спонтанное комбинационное рассеяние в боратном стекле, активированном ионами Pr^{3+} и Nd^{3+}

Г.Ф.Чантурия, Л.М.Куталадзе, Р.А.Татарашвили, А.Н.Щеголихин

В боратном стекле, активированном парами ионов $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$ наблюдалась кооперативная сенсбилизация люминесценции ионов Nd^{3+} ионами Pr^{3+} на переходах ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{9/2}$. Люминесценция возбуждалась непрерывным излучением ИАГ: Nd^{3+} -лазера мощностью ~ 800 мВт с длиной волны $\lambda = 1.064$ мкм. Одновременно наблюдается спонтанное комбинационное рассеяние в образцах стекол, содержащих как пару ионов $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, так и только ионы Pr^{3+} . Стоксов сдвиг от линии возбуждения с частотой 9398 см^{-1} составляет 794 см^{-1} . Обсуждается механизм процессов безызлучательного переноса энергии возбуждения.

Ключевые слова: безызлучательный перенос возбуждения, кооперативная сенсбилизация люминесценции, комбинационное рассеяние.

В неорганических стеклах, активированных донорно-акцепторными парами трехвалентных редкоземельных ионов, эффекты сенсбилизации и тушения люминесценции обусловлены безызлучательным переносом энергии возбуждения (БПВ) как между взаимодействующими редкоземельными ионами, так и между возбужденными ионами и матрицей стекла. В последнем случае энергия возбуждения редкоземельного иона передается матрице стекла посредством многофононной безызлучательной релаксации (МБР), которая присутствует во всех типах стекол при любых концентрациях активаторов [1].

Наиболее полно процессы БПВ изучены в кислородных стеклах, в частности силикатных, активированных парами ионов $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ [2–5]. В работе [6] нами был исследован процесс кооперативного БПВ от возбужденных ионов Pr^{3+} к невозбужденным ионам Nd^{3+} в силикатном стекле, активированном парами $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, который сопровождался кооперативной сенсбилизацией люминесценции (КСЛ) на длине волны $\lambda = 1.35$ мкм.

В связи с тем что эффективность всех видов БПВ существенно зависит от основы стекла, модификаторов, состава и вида активаторов, значительный научный и практический интерес представляет исследование БПВ в кислородных стеклах других типов, например в боратных, где эффективность МБР наибольшая.

В настоящей работе, по нашему мнению впервые, установлено, что в боратном стекле, активированном донорно-акцепторной парой $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, одновременно с кооперативной КСЛ наблюдается резонансное комбинационное рассеяние (КР).

Исследования проводились на образцах стекол со

следующими весовыми концентрациями компонентов: 65 % B_2O_3 , 17 % Al_2O_3 , 15 % K_2O , 1 % Pr_2O_3 , 2 % Nd_2O_3 . Стекла синтезировались на реактивах марки ХЧ и ОСЧ. Образцы имели форму прямоугольной пластины размером $1.5 \times 1.5 \times 0.3$ см. Спектры люминесценции регистрировались на установке, состоящей из источника возбуждения непрерывного ИАГ: Nd^{3+} -лазера мощностью 800 мВт ($\lambda = 1.064$ мкм), монохроматора МДР-23, фотоэлектрической приставки ФЭП-4. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

Люминесценция возбуждалась непрерывным лазерным излучением из основного состояния иона Pr^{3+} на поглощательном переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$ (рис.1). Показано,

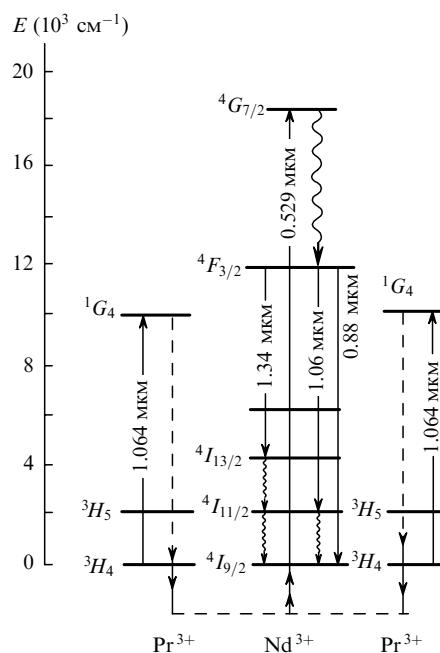


Рис.1. Упрощенная диаграмма энергетических уровней ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} и схема БПВ в боратном стекле. Сплошные стрелки, направленные вверх, – поглощение, вниз – излучение. Штриховые стрелки – процесс БПВ, волнистые – многофононная релаксация.

Г.Ф.Чантурия, Л.М.Куталадзе, Р.А.Татарашвили. Институт кибернетики АН Грузии, 380086 Тбилиси, ул. Сандро Эули, д. 5; e-mail: chant@cybern.acnet.ge

А.Н.Щеголихин. Институт биохимической физики РАН, Россия, 117977 Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: Shchegol@deom.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 27 мая 2003 г., после доработки – 26 ноября 2003 г.

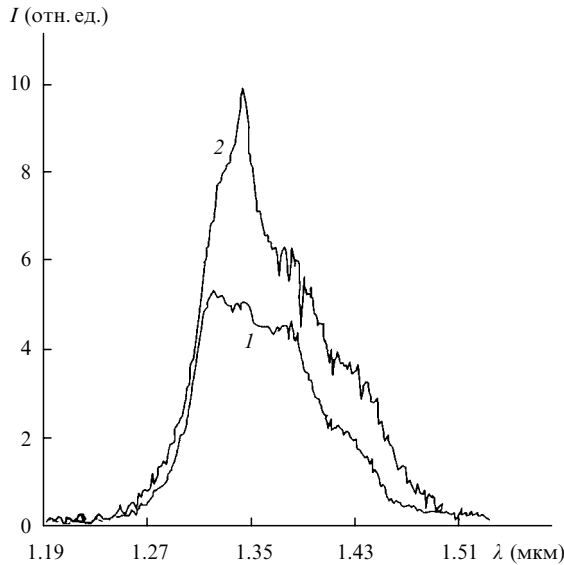


Рис.2. Спектр кооперативной сенсibilизированной люминесценции Nd^{3+} в боратном (1) и силикатном (2) стеклах, активированных парой ионов $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, в области $\lambda = 1.35$ мкм.

что два иона Pr^{3+} раздельно поглощают по одному кванту излучения накачки и одновременно передают безызлучательно запасенную энергию иону Nd^{3+} , находящемуся в основном состоянии. Этот ион переходит на уровень ${}^4G_{7/2}$ и релаксирует на метастабильный уровень ${}^4F_{3/2}$, с которого и идет наблюдаемая нами люминесценция (подробно см. в [6]). Поглощение на энергетический уровень 1G_4 представляет собой широкую полосу с максимумом на длине волны $\lambda = 1.02$ мкм и оптической плотностью ~ 0.04 .

В образцах силикатных и боратных стекол, активированных парой $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, наблюдались ИК полосы люминесценции ионов Nd^{3+} на переходах ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{9/2}$ с максимумами на $\lambda = 1.35$ и 0.88 мкм соответственно (рис.2 и 3).

Проведенный в [6] анализ возможных процессов БПВ позволяет и в данном случае идентифицировать наблюдаемые полосы как КСЛ иона Nd^{3+} . Однако в боратном стекле интенсивность КСЛ меньше, а ширина полос больше (рис.2 и 3). Стекла, активированные раздельно только ионами Pr^{3+} или Nd^{3+} , на этих длинах волн не

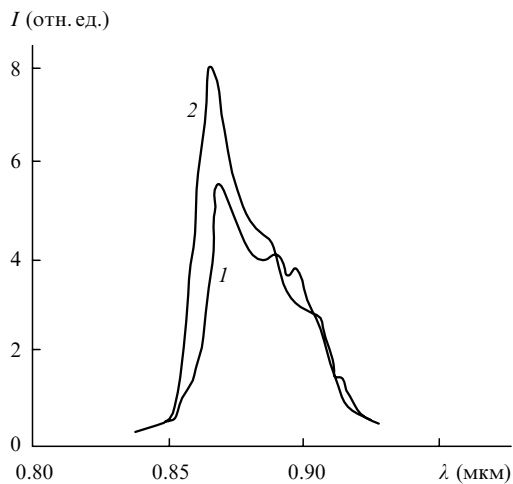


Рис.3. Спектр кооперативной сенсibilизированной люминесценции Nd^{3+} в боратном (1) и силикатном (2) стеклах, активированных парой ионов $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, в области $\lambda = 0.88$ мкм.

люминесцируют при возбуждении излучением с той же длиной волны.

В образцах стекол, активированных парой $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, одновременно с полосами КСЛ мы обнаружили излучение с малой шириной линии ($\Delta\lambda \sim 30 \text{ \AA}$) на $\lambda = 1.162$ мкм (рис.4,а). Излучение на этой длине волны было также обнаружено и в образцах, активированных только ионами Pr^{3+} , причем его интенсивность почти в пять раз больше, чем в образцах, содержащих пару ионов $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$ (рис.4,б). В образце стекла, не содержащего редкоземельные ионы, при той же толщине и одинаковых условиях возбуждения мы наблюдали излучение с $\lambda = 1.162$ мкм и интенсивностью, в два раза меньшей, чем в образце, активированном парой $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$.

Очевидно, что излучение на этой длине волны нельзя идентифицировать как люминесценцию иона Nd^{3+} или иона Pr^{3+} , т.к. они не обладают энергетическими уровнями, соответствующими этой линии излучения. По спектроскопическим параметрам (длина волны, ширина линии) наблюдаемое излучение соответствует линии спонтанного КР в боратной матрице [7]. Согласно [7] для однофазного стеклообразного B_2O_3 сдвиг частоты $\Delta\nu$ Stokesовой компоненты спонтанного КР составляет 808 cm^{-1} , а для образцов стекол, исследуемых нами, он равен 794 cm^{-1} . Расхождение в 14 cm^{-1} объясняется более сложным составом наших образцов, в которых кроме стеклообразователя B_2O_3 присутствуют и модификаторы Al_2O_3 и K_2O . В отличие от [7] мы наблюдаем разновидность спонтанного комбинационного рассеяния – резонансное КР, наиболее типичной особенностью которого является возрастание интенсивности линий рассеяния при попадании возбуждающей линии в полосу электронного поглощения вещества [8]. Антистоксову компоненту спонтанного КР мы не смогли увидеть.

Одновременное наблюдение полос кооперативной сенсibilизации люминесценции и линии КР обусловлено конкуренцией двух типов безызлучательного переноса энергии возбуждения: кооперативного переноса, ответственного за кооперативную сенсibilизацию люминес-

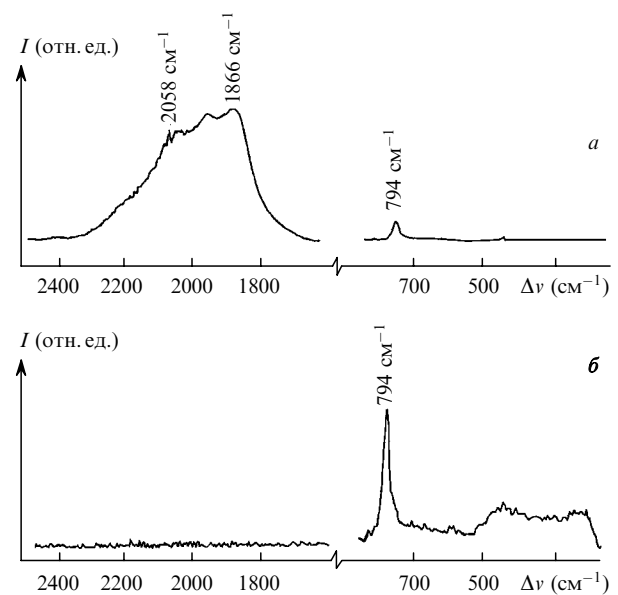


Рис.4. Спектры кооперативной сенсibilизированной люминесценции и линии КР в боратном стекле, активированном парой ионов $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$ (а) и только ионами Pr^{3+} (б). Интенсивности линий даны в одном масштабе.

ценции, и многофононной безызлучательной релаксации, ответственной за КР.

В образцах стекол, активированных только ионами Pr^{3+} , полосы КСЛ исчезают, но возрастает интенсивность линии КР. Следовательно, отсутствие иона Nd^{3+} приводит к выключению кооперативного БПВ, и ответственным за комбинационное рассеяние остается МБР. Среди кислородных стекол боратное стекло обладает наибольшей интенсивностью и протяженностью спектра основных колебаний матрицы (связи В–О), высокочастотная граница которой ν_m составляет 1380–1480 см^{-1} [9]. При таких значениях ν_m сильно возрастает эффективность МБР. Следствием этого является низкий квантовый выход люминесценции редкоземельных ионов в боратных стеклах. В нашем случае ион Pr^{3+} возбуждается до уровня 1G_4 при поглощении кванта лазерного излучения с $\lambda = 1.064$ мкм. Люминесценция с этого уровня в силикатных и боратных стеклах практически отсутствует [10] из-за большой эффективности МБР. Вся накопленная на данном уровне энергия передается матрице стекла посредством МБР, последовательно проходя через все нижние электронные состояния. За счет этой энергии возрастает интенсивность колебаний связи В–О. Частоты этих колебаний должны проявляться в спектре спонтанного КР.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована принципиальная возможность наблюдения в боратном стекле, активированном донорно-акцепторной парой $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, двух параллельно протекающих

процессов: КСЛ в области 1.35 и 0.88 мкм и резонансного КР на $\lambda = 1.162$ мкм с частотой сдвига 794 см^{-1} и шириной линии 25 см^{-1} . В образцах стекол, активированных только ионами Pr^{3+} , наблюдается лишь резонансное КР. Полученные результаты стимулируют дальнейшие исследования резонансного КР в оптических волокнах с целью создания на их базе лазеров и усилителей, работающих на основе КР. Перспективным представляется применение в качестве источника возбуждения мощных полупроводниковых лазерных диодов, генерирующих в области $\lambda \approx 1$ мкм.

Работа выполнена по гранту № 2.1.02 АН Грузии.

1. *Лазерные фосфатные стекла*. Под ред. М.Е.Жаботинского (М.: Наука, 1980, с. 99).
2. Мокеева Г.А., Рейшахрит А.А., Лунькин С.П. *ЖПС*, **5**, 730 (1966).
3. Билак В.И., Зверев Г.М., Карапетян Г.О., Онищенко А.М. *Письма в ЖЭТФ*, **14**, 301 (1971).
4. Антипенко Б.М., Дмитрук А.В., Зубкова В.С., Карапетян Г.О., Мак А.А. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **37**, 466 (1973).
5. Jacson S.D., King T.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **34**, 1578 (1988).
6. Чантурия Г.Ф., Благодзе Ю.М., Гвагуа Ш.Ш., Накашидзе Г.А., Татарашвили Р.А., Гаприндашвили Х.И. *Квантовая электроника*, **30**, 20 (2000).
7. Galener F.L., Mikkelsen J.C., Geils R.H. Jr., Mosby W.J. *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 34 (1978).
8. Сущинский М.М. *Комбинационное рассеяние света и строение вещества* (М.: Наука, 1981, с. 146).
9. Мак А.А., Сомс Л.Н., Фромзель В.А., Яшин В.Е. *Лазеры на неодимовом стекле*. Под ред. А.А.Мака (М.: Наука, 1990, с. 48).
10. Мокеева Г.А., Лунькин С.П., Феофилов П.П. *ЖПС*, **4**, 245 (1966).