

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦЕРИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ФОСФАТ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ АКТИВИРОВАННЫХ ТЬ/СЕ

*В.А. Ваганов, студент гр. 4ВМЗБ
Е.Ф. Полисадова, к.ф.-м.н., доцент,
Д.Т. Валиев, к.ф.-м.н., ассистент.*

*Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-606-310*

E-mail: nba_vitas@mail.ru

Введение. Фосфатные стекла с примесями трехвалентных ионов редкоземельных элементов являются перспективной альтернативой сцинтилляционным кристаллам и могут быть использованы для детектирования рентгеновского излучения и потока нейтронов [1, 2], в светодиодах для получения белого света [3], в качестве лазерных материалов, волоконных усилителей и волноводов и т.д. Использование для активирования ионов-сенсбилизаторов позволяет увеличить квантовый выход оптического материала за счет изменения вероятностей излучательных и безызлучательных процессов релаксации энергии возбуждения. Понимание этих закономерностей этих процессов необходимо для разработки материалов с заданными свойствами.

Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации ионов Се на люминесцентные характеристики образцов литий-фосфат-боратных стекол, активированных Се и Ть. За счет перекрытия спектров возбуждения ионов церия и тербия, между ними возможен перенос энергии возбуждения [4-5]. Введение церия позволяет увеличить световой выход люминесценции ионов тербия. Для получения наиболее эффективной излучающей среды необходимо определить оптимальное соотношение между концентрациями ионов-соактиваторов, изучить влияние матрицы стекла на процессы переноса энергии.

Методика эксперимента и образцы. Исследовались стекла состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-\text{Tb}_2\text{O}_3(5 \text{ масс \%})-\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{X масс \%})$, где $\text{X}=0,2; 0,5; 1$ (образцы $\text{Tb}_5\text{Ce}0,2; \text{Tb}_5\text{Ce}0,5; \text{Tb}_5\text{Ce}1$ соответственно) и образцы активированные $\text{Tb}_2\text{O}_3(1 \text{ масс \%})$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3(1 \text{ масс \%})$ (образцы $\text{Tb}1$ и $\text{Ce}1$, соответственно). Образцы были синтезированы в Институте монокристаллов Национальной Академии наук Украины (г. Харьков).

Исследования производились методом люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. В качестве источника возбуждения используется ускоритель электронов, генерирующий пучки с параметрами $E_{\text{ср}} = 250 \text{ кэВ}$, $t_{1/2}=10 \text{ нс}$. Регистрация кинетики люминесценции осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-84-6 и ФЭУ-97 с использованием монохроматора МДР-3 и цифрового осциллографа LECROY 6030 (350 MHz). Для регистрации интегральных спектров использовался спектрометр AvaSpec-2048, время интегрирования 2 мс.

Экспериментальные результаты. При воздействии на стекло с примесью тербия сильноточного электронного пучка визуально наблюдается яркое зеленоватое свечение характерное для всех образцов. Установлено, что для люминесценции ионов Ть характерно длинновременное свечение. В спектре образцов $\text{Tb}1$, измеренном через 50 мкс после окончания импульса возбуждения регистрируется ряд полос, соответствующих переходам в ионе Tb^{3+} с уровней $^5\text{D}_3$ и

5D_4 : 380 нм ($^5D_3 \rightarrow ^7F_6$), 414 нм ($^5D_3 \rightarrow ^7F_5$), 437 нм ($^5D_3 \rightarrow ^7F_4$), 490 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 545 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 588 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), 620 нм ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) (рис.1,а, Tb1).

В спектре образцов стекла Ce1, активированных только церием, наблюдается широкая полоса свечения в УФ области спектра с максимумом в области 360 нм (рис.1, а, Ce1). Как было установлено, для церия характерно коротковременное свечение, спектр был измерен через 50 нс после воздействия электронного импульса.

В спектре люминесценции образцов стекол, активированных ионами Tb/Ce присутствуют полосы как церия, так и тербия. В начальный момент после возбуждения амплитуда вспышки в УФ области существенно превышает интенсивность свечения в видимой области спектра.

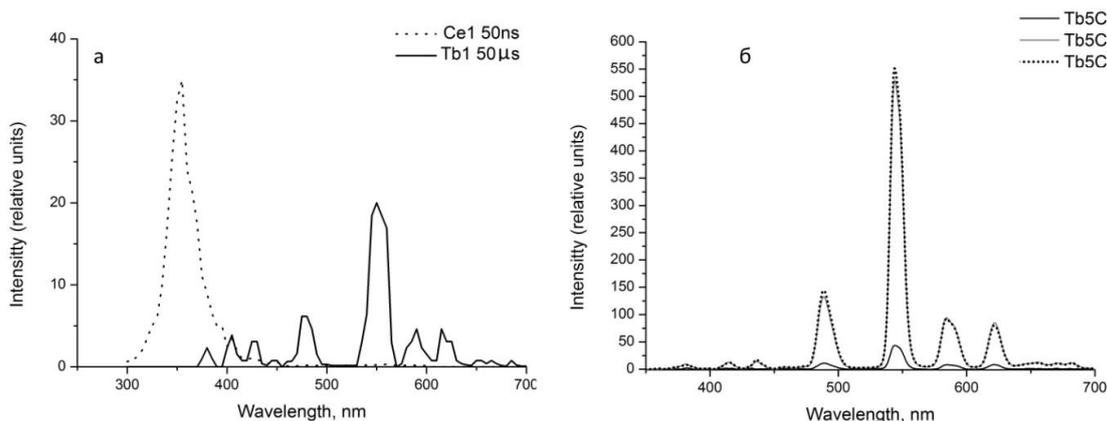


Рис. 1. Спектры люминесценции стёкол активированных ионами Ce^{3+} (Ce1), Tb^{3+} (Tb1), измеренные через 50 нс и 50 мкс после возбуждения (а). Интегральный спектр стекол, активированных Tb/Ce с различной концентрацией Ce (б)

В спектре свечения образцов активированных Tb/Ce, измеренных в режиме интегрирования сигнала по времени, регистрируются полосы свечения иона Tb^{3+} (рис. 1,б). Установлено, что увеличение содержания церия приводит к увеличению интенсивности свечения ионов тербия по всему спектру. Амплитуда сигнала возрастает примерно в десять раз при росте концентрации церия от 0,2 до 1 %.

Было изучено влияние церия на кинетику затухания свечения тербия. В области 380 нм в спектре присутствует свечение ионов церия и тербия. Кинетика была исследована нано- и микросекундном диапазонах (рис. 2, а, б).

Наносекундная составляющая кинетики люминесценции, соответствующая свечению иона церия, как показано на рис.2а, не зависит от концентрации ионов Ce^{3+} . характеристическое время затухания свечения τ составляет ~ 28 нс для всех исследованных образцов. Длинновременной компонент затухания в области 380 нм обусловлен свечением ионов тербия (переход $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$). Кинетика люминесценции для образцов Tb5Ce0,2; Tb5Ce0,5; Tb5Ce1 в этом интервале удовлетворительно описывается суммой двух экспоненциальных компонент (рис.2, б) с временами затухания 2,5 и 48 мкс. Наличие церия в составе стекла существенно влияет на начальную стадию кинетики (рис. 2,б, вставка), в кинетике присутствует коротковременной компонент затухания. В кинетике свечения образца Tb1 быстрозатухающая стадия в кинетике отсутствует.

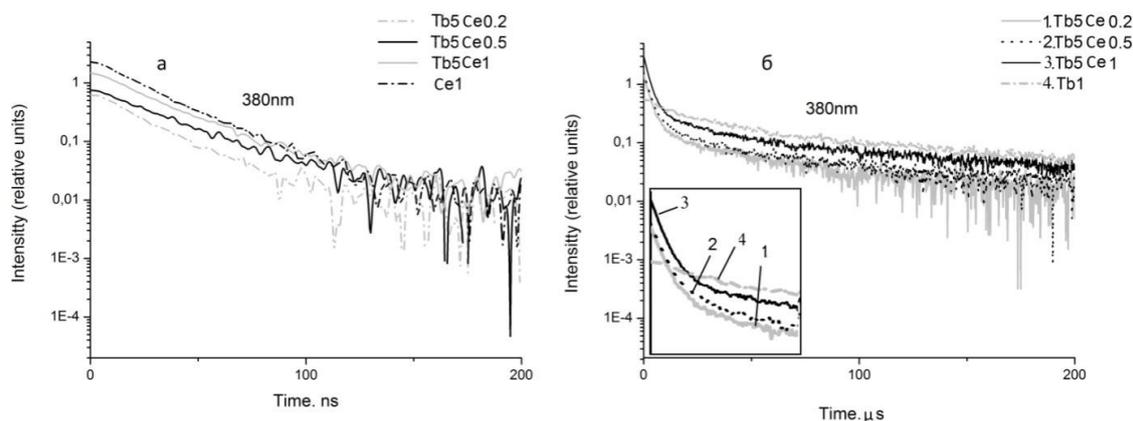


Рис. 2. Кинетики затухания свечения легированных Tb^{3+} с различной концентрацией Ce^{3+} в полосе 380 нм в диапазоне: а) в наносекундном, б) микросекундном.

Было обнаружено, что в полосах свечения ионов тербия $\lambda=543$ нм (рис.3,а) и $\lambda=585$ нм (рис.3,б), соответствующих переходам с уровня 5D_4 , наблюдается изменение кинетики затухания при увеличении количества церия в образцах. Время затухания свечения увеличивается от 1 до 2 мс с ростом концентрации Ce^{3+} . Кинетика люминесценции образца Tb1 по характеру подобна образцам, активированных двумя типами ионов.

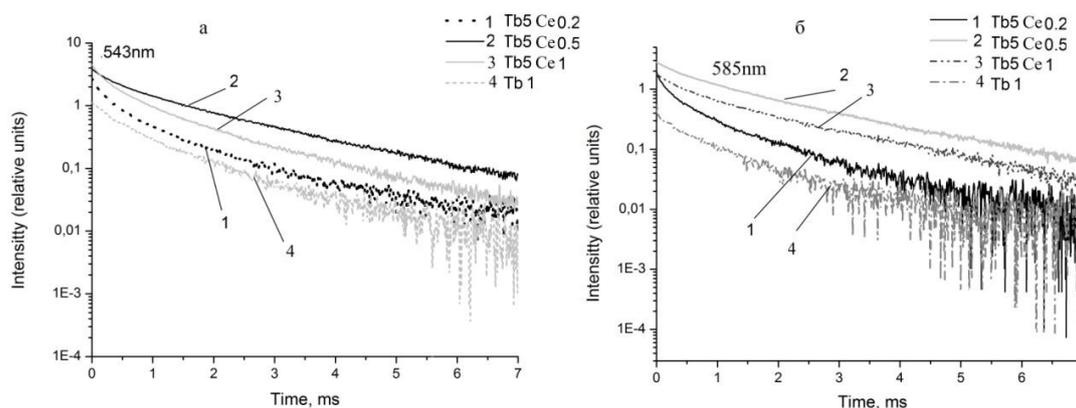


Рис. 3. Кинетики затухания люминесценции стекол активированных Tb/Ce в полосе: а) 543, б) 585 нм.

Выводы:

1. С ростом концентрации Ce^{3+} в образцах стекла увеличивается интенсивность свечения ионов тербия.
2. Кинетика люминесценции Ce^{3+} не меняется от его концентрации, и при со-активировании ионами Tb^{3+} , время затухания составляет 28 нс.
3. Введение Ce^{3+} приводит к изменению характера кинетики люминесценции ионов Tb^{3+} . В кинетике полосы 380 нм появляется коротковременная стадия затухания, в полосах 543 и 585 нм наблюдается увеличение длительности свечения с ростом концентрации Ce^{3+} в составе стекла.
4. Показано, что между ионами Tb^{3+} и Ce^{3+} осуществляется перенос энергии возбуждения, приводящий к увеличению эффективности свечения тербия.

Список литературы:

1. Шульгин Б.В., Петров В.Л., Пустоваров В.А. и др. Сцинтилляционные детекторы нейтронов на базе ${}^6\text{Li}$ -силикатного стекла, активированного церием // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 8. – С.1364–1367.
2. M. Nikl, K. Nitsch, E. Mihokova et al. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – P. 2159.
3. Y. Chen, K. WaiCheah, M. Gong. Low thermal quenching and high-efficiency Ce^{3+} , Tb^{3+} -co-doped $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ green phosphor for white light-emitting diodes, Journal of Luminescence. – 2011. – V. 131. – P. 1589–1593.
4. Y. Chen, D. Luo, L. Luo et al. Luminescence of $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ions in lithium–magnesium aluminosilicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – V. 386. – P. 124–128.
5. H. Yang, Y. Liu, S. Ye, and J. Qiu. Purple-to-Yellow Tunable Luminescence of Ce^{3+} Doped Yttrium-Silicon-Oxide-Nitride Phosphors // Chem. Phys. Lett. – 2008. – V. 451. P. 218–222.
6. D. He, Yu. Chunlei, J. Cheng, Sh. Li, Hu. Lili. Effect of Tb^{3+} concentration and sensitization of Ce^{3+} on luminescence properties of terbium doped phosphate glasses // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509. P. 1906–1909.

ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МИКРОСЛОЕВ АКТИВНОЙ СРЕДЫ С АГЛОМЕРИРОВАННЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

*А.В. Пустовалов¹, м.н.с. ТПУ
М.М. Зиновьев², студент гр.700
А.В. Трифонова², студент гр.724
С.П. Журавков¹, с.н.с. ТПУ*

¹*Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30,
тел.(3822)-444-555*

²*Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36,
тел.(3822)-529-852*

E-mail: muxa9229@mail.ru

Современное стремление к миниатюризации лазерных излучателей требует создания новых высокоэффективных активных сред в широкой спектральной области. Весьма перспективная область в этом направлении – исследование активных сред, представляющих собой композиты на основе лазерно-активных молекул и наноструктур различной физической природы. Внедрение таких наночастиц в активную среду приводит к существенному увеличению в них оптических процессов, в том числе и к лазерной генерации, именуемой в литературе как «random» лазер [1,2]. Физической причиной развития лазерной генерации в рассеивающих средах с лазерно-активными молекулами (random lasing) является формирование положительной обратной связи в таких композитных средах за счет многократного рассеяния вынужденного вторичного излучения в возбужденной