

ПАРАМЕТРЫ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ С ПРИМЕСНЫМИ ЛОКАЛЬНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

*В.П. Гапонцев, Ю.Е. Сверчков, А.К. Грозов,
А.А. Изышев, В.Б. Кравченко*

Методом прецизионного измерения кинетики люминесценции в большом динамическом диапазоне интенсивностей определены параметры элементарного акта безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения редкоземельных ионов на примесные локальные колебания гидроксильных групп в стеклообразных неорганических диэлектриках. Обнаружена аномальная температурная зависимость вероятности переноса. Показана возможность применения теории ион-ионного переноса энергии для количественного описания наблюдаемых явлений ион-колебательного переноса.

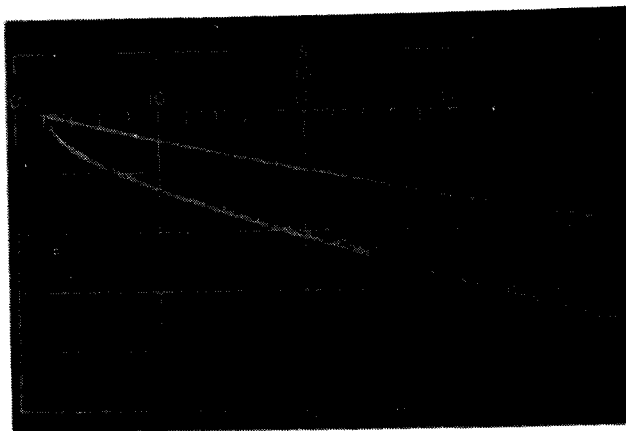
К настоящему времени, несмотря на значительное число экспериментальных и теоретических публикаций ([1 – 4] и т. д.), вопрос о механизмах элементарного акта электрон-колебательных взаимодействий, приводящих к безызлучательной многофононной релаксации (МФР) примесных редкоземельных ионов (РЗИ) из возбужденных состояний в кристаллических и стеклообразных неорганических диэлектриках, остается открытым. В данной работе, по-видимому, впервые непосредственно экспериментально определены параметры элементарного акта взаимодействия такого типа. Для исследований выбран случай, когда тушащие колебательные осцилляторы имеют примесное происхождение и распределены в матрице статистически однородно, в силу чего появляются предпосылки для определения параметров элементарного акта из характера кинетики распада люминесценции совокупности РЗИ после фотовозбуждения δ -импульсом. Действительно, при локальном характере тушения в мультипольном приближении взаимодействия указанную кинетику можно в общем виде описать выражением, аналогичным используемому в теории ион-ионного мультипольного резонансного переноса энергии [5]:

$$I(t) = I(0)R(t)\exp\left\{-\frac{4\pi}{3}N\Gamma\left(1-\frac{3}{m}\right)C_{\text{ЭК}}^{3/m}t^{3/m}\right\}, \quad (1)$$

где N – концентрация колебательных осцилляторов, $R(t)$ – закон затухания люминесценции совокупности РЗИ при отсутствии в матрице рассматриваемых тушителей, $\Gamma(x)$ – γ -функция, m – параметр мультипольности взаимодействия, $C_{\text{ЭК}} = W_{\text{ЭК}}r^m$ – параметр, характеризующий вероятность элементарного акта ион-колебательного переноса энергии $W_{\text{ЭК}}$ на расстоянии r . Если же элементарный акт МФР является результатом когерентных взаимодействий электронного возбуждения с коллективом колебательных осцилляторов или (и) преобладают обменные взаимодействия, кинетика люминесценции, очевидно, будет значительно отличаться от описываемой выражением (1). Таким образом, при известных N и $R(t)$ из вида кривой $I(t)$, измеренной в достаточно широком динамическом диапазоне интенсивностей, можно сделать вполне определенные выводы о механизме МФР, а при экспериментальном подтверждении возможности ее описания выражением (1) – определить параметры m и $C_{\text{ЭК}}$.

Экспериментально нами исследовалась кинетика люминесценции наиболее перспективных для лазерных приложений РЗИ Nd^{3+} , Yb^{3+} и Er^{3+} из метастабильных состояний ${}^4F_{3/2}$, ${}^2F_{5/2}$ и ${}^4I_{13/2}$, соответственно, в фосфатных стеклах состава $\text{Ba}_3\text{Al}(\text{PO}_3)_9$ с различным содержанием гидроксильных групп (OH^-). Тушащее действие последних на люминесценцию РЗИ в активированных стеклах было отмечено в работах [6]. Процесс тушения является многофононным, поскольку частоты основных валентных колебаний групп НО составляют $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$, что значительно меньше частот электронных переходов указанных ионов ($\sim 5300, 6500$ и 10000 см^{-1} , соответственно). Концентрация групп OH^- в образцах определялась по уровню поглощения в области 3000 см^{-1}

относительно эталонного образца, калиброванного с точностью $\pm 20\%$ путем переплавки в вакууме с улавливанием паров воды в азотной ловушке. В зависимости от технологии варки стекол она менялась в ряду $1 \cdot 10^{18} \div 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Концентрация РЗИ составляла $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что практически исключало возможность миграции по ним энергии возбуждения.



Экспериментальные кривые распада люминесценции ионов Nd^{3+} ($1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в $\text{Ba}_3\text{Al}(\text{PO}_3)_9$ -стекле (вверху — для $N = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и внизу — для $N = 3,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и теоретическая зависимость для $m = 6$, $C_{\text{ЭК}} = 1,2 \cdot 10^{-39} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$, $N = 3,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. масштабы: по ординате — логарифмический, горизонтальные линии на шкале соответствуют порядкам интенсивности; по абсциссе — 0,7 мсек/ дел

Ион	Переход	T, K	m	$C_{\text{ЭК}}^{\text{ЭК}}$	$C_{\text{ЭК}}^{\text{расч}}$
				$10^{-40} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^{-40} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$
Nd^{3+}	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	300	$6 \pm 0,1$	4,6	3,5
		4,2	$6 \pm 0,1$	12	11
Yb^{3+}	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	300	$6 \mp 0,1$	0,24	0,16
		4,2	$6 \pm 0,1$	0,17	0,14
Er^{3+}	${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{15/2}$	300	$6 \mp 0,2$	1,2	1,7
		4,2	$6 \pm 0,2$	1,3	1,7

Кинетика люминесценции ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} измерялась в динамическом диапазоне 60 \div 70 дБ методом многоканального счета фотонов на автоматизированной установке, описанной в [7]. Распад люминесценции ионов Er^{3+} ($\lambda \cong 1,54 \text{ мкм}$) регистрировался в диапазоне интен-

сивностей $40 \div 45$ дБ при помощи размещенного на выходной щели монокроматора МДР-2 охлаждаемого фотоспротивления ФСГ-223-А, сигнал с которого после предварительного усиления нормировался по $I(0)$ и усреднялся в двухканальном стробинтеграторе PAR-162/164, а затем через согласующее устройство вводился в память мини-ЭВМ. Последняя использовалась для аппроксимации полученных кривых выражением (1) с выводом результатов на экран многоканального анализатора ORTEC 6240А. В качестве источников возбуждения использовались лазер на ИАГ: Nd^{3+} типа ЛТИ ПЧ-8 (вторая гармоника или стробоскопическая лампа ИСШ-400 ($\tau_{\text{И}} \cong 10$ мксек). Измерения проводились в температурном интервале $4,2 \div 300\text{K}$.

Эксперименты показали, что для всех активаторов при увеличении N кинетика распада люминесценции РЗИ изменяется от почти экспоненциальной при $N \rightarrow 0$ до резко неэкспоненциальной при $N > 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Типичные экспериментальные кривые распада представлены на рисунке в виде фотоснимка с экрана многоканального анализатора. Там же показан результат теоретической аппроксимации кинетики распада выражением (1). Обнаружено полное совпадение теоретических и экспериментальных кривых в широком диапазоне интенсивностей. Аналогичная процедура, выполненная для широкого набора образцов, показала, что для каждого активатора при данной температуре имеется постоянный, не зависящий от N , набор значений параметров m и $C_{\text{ЭК}}$ (таблица), позволяющий описать экспериментальные кривые распада люминесценции выражением (1). При этом параметр m во всех случаях равнялся $6 \pm 0,1$. Такой результат позволяет сделать вывод, что исследуемый процесс МФР обусловлен диполь-дипольным взаимодействием локальных примесных центров. Принципиальное его отличие от широко известного ион-ионного мультипольного взаимодействия состоит в том, что квантовый переход в одном из диполей, а именно, в акцепторе, является чисто колебательным. Тем не менее общность механизмов МФР и ион-ионных резонансных взаимодействий прослеживается и далее, если вычислить значения параметров $C_{\text{ЭК}}$, используя аналогичное известному из теории Ферстера [5] выражение

$$C_{\text{ЭК}} = 4,93 \cdot 10^{-25} A \frac{J}{n^4}, \quad (2)$$

где: $J = \int I^{\text{H}}(\nu) \epsilon(\nu) \nu^{-4} d\nu$ – интеграл перекрытия спектров; $I^{\text{H}}(\nu)$ – квантовая спектральная плотность излучения донора, нормированная на единичную площадь; $\epsilon(\nu)$ – молярный десятичный коэффициент поглощения акцептора; A – коэффициент Эйнштейна; n – показатель преломления среды. Как видно из таблицы, обнаруживается количественное соответствие этих значений ($C_{\text{ЭК}}^{\text{расч}}$) с экспериментально измеренными ранее.

1) Отметим, что подобный подход, однако на уровне макроскопических констант, с успехом был использован Ермолаевым с сотрудниками [5] при интерпретации результатов исследований безызлучательной деградации возбужденных состояний РЗИ в жидких растворах.

К интересной "аномалии" привели измерения температурных зависимостей $C_{ЭК}$. Для ионов Nd^{3+} при понижении температуры до 4,2К наблюдалось неожиданное с точки зрения широко используемой одночастотной модели МФР [2, 3] значительное возрастание $C_{ЭК}$. Исходя из развиваемых представлений, этот факт является следствием выможивания переходов с компоненты ${}^4F_{3/2}(2)$, приводящего к смещению центра тяжести полосы люминесценции в сторону меньших энергий, что, в сочетании с резким изменением $\epsilon(\nu)$ в данном спектральном интервале, сопровождается ростом величины интеграла J .

В заключение отметим, что далеко идущая общность физических механизмов ион-ионного переноса энергии и процесса МФР не ограничивается случаем тушения на примесных колебаниях групп ОН, обладающих уникально высокой энергией колебательного перехода. Близкие результаты нами получены при исследованиях процессов МФР РЗИ из-за взаимодействий с более низкочастотными колебаниями групп, образующих структурную сетку стекол, например, Si - O, P - O, B - O, Ge - O, Be - F и т. д. и, следовательно, регулярным образом формирующих ближайшую координационную сферу центра люминесценции. Данные об этих исследованиях будут опубликованы отдельно.

Институт радиотехники и электроники
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 января 1979 г.

Литература

- [1] И.С. Андриеш, В.Я. Гамурарь, Д.Н. Вылегжанин, А.А. Каминский, С.И. Клокишнер, Ю.Е. Перлин. ФТТ, 14, 2967, 1972.
- [2] R.Orbach. Optical Properties of Ions in Solids. Plenum Press, N.Y., 1975, p. 355.
- [3] C.V.Layne, W.H.Lowdermilk, M.J.Weber. Phys. Rev., B16, 10, 1977.
- [4] R.Reisfeld. Structure and Bonding, 22, 123, 1975.
- [5] В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, Л., изд. Наука, 1977 г.
- [6] В.П. Гапонцев, А.К. Громов, А.А. Изынеев, В.Б. Кравченко, Н.А. Парамонова, Ю.П. Рудницкий. IV Всесоюз. С совещание по спектр. кристаллов, Тезисы докл., Свердловск, 1973; Сб. "Спектроскопия кристаллов", М., изд. Наука, 1975, стр. 337.
- [7] Н.Е. Алексеев, В.П. Гапонцев, М.Е. Жаботинский, Ю.Е. Сверчков. Письма в ЖЭТФ, 27, 118, 1978.