

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРЕХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

*В.И.Жеков, Т.М.Мурина, А.М.Прохоров, М.И.Студеникин,
Ш.Джеорджеску, А.Луней, В.Луней*

В работе показано, что в оксидных и фторидных кристаллах, активированных ионами Er^{3+} , наблюдаются различные механизмы передачи энергии, связанные с взаимодействием как двух, так и трех оптически активных центров.

В настоящем сообщении рассматриваются механизмы безызлучательного переноса энергии возбуждения с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, YLiF_4 .

Квантово-механическое описание процессов переноса энергии при взаимодействии двух или трех оптически активных центров в кристаллах с применением теории возмущения первого и второго порядков рассматривалось в работах ^{1,2}.

При мгновенном возбуждении доноров, хаотическое распределение акцепторов по кристаллу при постоянстве мультипольности взаимодействия между ионами приводит к тому, что кинетика люминесценции доноров приобретает сложный многостадийный характер ³. При анализе кинетической кривой ее условно разбивают на три участка: стадии упорядоченного и неупорядоченного статического распада и миграции возбуждения по ионам активатора ⁴. На стадии упорядоченного статического распада, когда передача энергии возбуждения осуществляется на акцепторы, находящиеся в непосредственной близости от доноров (самый быстрый перенос происходит на акцепторы в первой координационной сфере), при взаимодействии двух оптически активных центров макропараметр скорости переноса равен: $W_0 = C_{dac} \sum_j R_j^{-6}$ и ограничен временем: $t_r = R_{\min}^6 / C_{da}$ ⁴,

(c - относительная концентрация акцепторов, R_j - расстояние между донором и j -ым акцептором, R_{\min} - радиус первой координационной сферы, C_{da} - микропараметр переноса донор.- акцептор). Отметим, что параметр скорости W_0 при взаимодействии двух центров пропорционален концентрации акцептора. Вероятность статического переноса энергии возбуждения при взаимодействии трех центров пропорциональна квадрату концентрации акцептора ⁵, следовательно, и для упорядоченной стадии $W_0 \sim c^2$.

Вероятность взаимодействия зависит от интегралов перекрытия, ширины линии межштарковских переходов, фононного спектра кристаллов и т.д.. При определенных условиях и концентрациях перенос энергии возбуждения при взаимодействии трех оптически активных центров (трехчастичное взаимодействие) может конкурировать с механизмом переноса за счет взаимодействия двух центров, что должно проявляться в концентрационной зависимости параметра упорядоченного статического переноса W_0 .

В работах ^{6,7} обсуждались схемы концентрационного тушения люминесценции с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} (рис. 1а), характерные для взаимодействия двух центров (двухчастичное взаимодействие). Детальное исследование механизма передачи энергии с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} , проведенное нами на кристаллах $(\text{YEr})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ⁸⁻¹⁰ показало, что кинетика люминесценции при больших концентрациях не описывается в рамках двухчастичного взаимодействия $\text{Er}^{3+} \div \text{Er}^{3+}$ с помощью единых микропараметров C_{da} и C_{dd} . Начиная с концентрации $\sim 10\%$ и $\sim 25\%$ для температур 300 и 77К соответственно, экспериментальная кинетика более быстрая, чем предсказывает теория. Несоответствие между экспериментальной и теоретической кривыми увеличивается пропорционально квадрату кон-

центрации активатора. Поэтому в работе ¹⁰ было сделано предположение, что перенос энергии возбуждения с уровня $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристалле $(\text{YEr})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ осуществляется как за счет двухчастичного так и трехчастичного взаимодействия ионов.

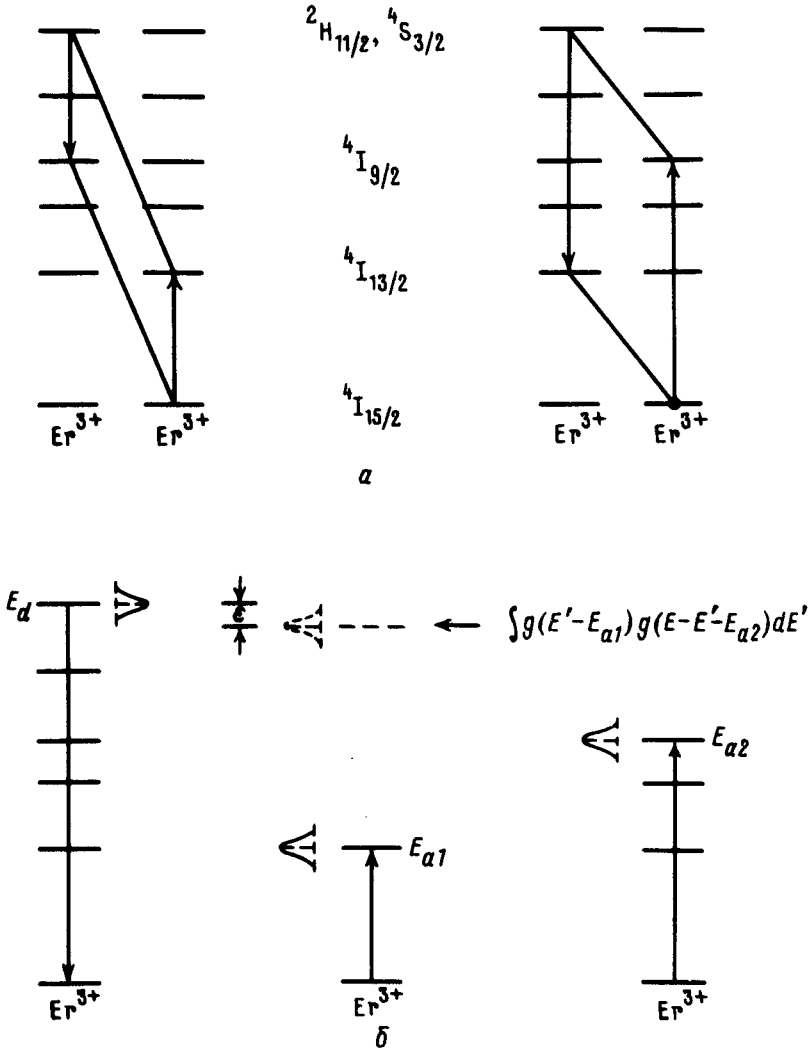


Рис. 1. Безызлучательный перенос энергии возбуждения с уровня $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} по кроссрелаксационным схемам при взаимодействии двух (а) или трех (б) оптически активных центров

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость параметра W_0 от концентрации ионов Er^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , YLiF_4 при температуре 300К в логарифмических координатах. Описание методики измерения W_0 приведено в работах ^{8,9}. Как видно, для кристаллов $\text{YLiF}_4 - \text{Er}^{3+}$ наблюдается линейная зависимость между $\ln(W_0)$ и $\ln(c)$ для всей концентрационной серии, что соответствует идеологии тушения люминесценции за счет взаимодействия только двух центров. Для кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{Er}^{3+}$ и $\text{YAlO}_3 - \text{Er}^{3+}$ при концентрациях 5 ÷ 10% наблюдается отклонение от линейности и при концентрациях более 30% отношение $\ln(W_0)/\ln(c) = 2$. Следовательно, можно утверждать, что при малых концентрациях тушение люминесценции осуществляется за счет взаимодействия между двумя ионами, а при больших концентрациях на смену двухчастичным взаимодействиям приходят трехчастичные.

Вероятность переноса энергии возбуждения с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} при трехчастичном взаимодействии зависит от интеграла перекрытия для межштарковских переходов соответствующих мультиплетов (рис. 1б)

$$S = \int g_1(E_1 - E) \int g_2(E_2 - E') g_3(E_3 - E' - E) dE dE' \quad (1)$$

Как показывает анализ схем энергетических уровней ионов Er^{3+} в исследуемых кристаллах ¹¹⁺¹⁴ интеграл перекрытия максимален для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и YAlO_3 и минимален для YLiF_4 .

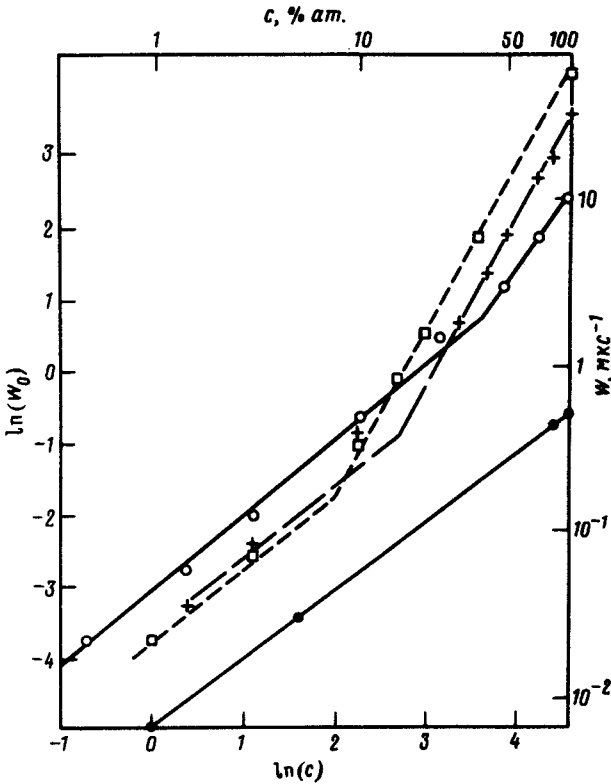


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра упорядоченного статического распада W_0 в логарифмических координатах при переносе энергии возбуждения с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{Er}^{3+}$ (+), $\text{YAlO}_3 - \text{Er}^{3+}$ (□), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} - \text{Er}^{3+}$ (o), $\text{YLiF}_4 - \text{Er}^{3+}$ (•)

Для кристаллов $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} - \text{Er}^{3+}$ слабое отклонение от линейности наблюдается в конце концентрационного ряда (70÷80%). Это может быть обусловлено тем, что вероятность безызлучательного переноса энергии возбуждения зависит от соотношения между однородной (Γ_i) и неоднородной ($\tilde{\epsilon}$) составляющими ширины линий межштарковских переходов, т.е. от формы контура линии $g_i(E)$. При переносе возбуждения вероятность взаимодействия двух центров пропорциональна:

$$W_{da} \sim [\Gamma_d + \Gamma_a] / [\epsilon^2 + (\Gamma_d + \Gamma_a)^2];$$

а для трех центров:

$$W_{daa} \sim [\Gamma_d + \Gamma_a + \Gamma_a] / [\epsilon^2 + (\Gamma_d + \Gamma_a + \Gamma_a)^2].$$

так как в кристалле $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} - \text{Er}^{3+}$ ϵ существенно больше, чем в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{Er}^{3+}$ и $\text{YAlO}_3 - \text{Er}^{3+}$ ¹⁰, условия переноса по механизму рис. 1б в

$Gd_3Ga_5O_{12} - Er^{3+}$, менее предпочтительны, чем для кристаллов $Y_3Al_5O_{12} - Er^{3+}$ и $YAlO_3 - Er^{3+}$, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом в работе показано, что безызлучательный перенос энергии возбуждения с уровня $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} на стадии упорядоченного распада в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, $YAlO_3$, $YLiF_4$ может происходить не только за счет взаимодействия двух, но и трех оптически активных центров.

Литература

1. *Dexter D.L.* J. Chem. Phys., 1953, 21, 836.
2. *Kushida T.* J. Phys. Soc. of Japan, 1973, 34, 1318.
3. *Бурштейн А.И.* УФН, 1984, 143, 553.
4. *Алимов О.К., Ашуров М.Х., Басиев Т.Т., Кирпиченкова, Муравьев В.В.* Труды ИОФАН, 9, М.: "Наука" 1987.
5. *Fong F.K., Diestler D.J.* J. Chem. Phys., 1956, 2875.
6. *Van Uitert L.G., Johnson L.F.* J. Chem. Phys., 1966, 44, 3514.
7. *Бакарадзе Р.В., Зверев Г.М., Колодный Г.Ю., Кузнецова Г.П., Онищенко А.М.* Физика твердого тела, 1967, 9, 936.
8. *Басиев Т.Т., Джорджеску Ш., Жеков В.И., Лупей В. Мурина Т.М., Прохоров А.М., Студеникин М.И.* Квантовая электроника, 1988, 15, 1800.
9. *Ursu I., Lupci A., Georgescu S., Lupci V., Prokhorov A.M., Zekov V.I., Murina T.M., Studenikin M.I.* Optics Communication, 1989, 72, 209.
10. *Lupci A., Lupci V., Georgescu S., Ursu I., Zekov V.I., Murina T.M., Prokhorov A.M.* Phys. Rev. B, 1990, 4223.
11. *Багдасаров Х.С., Жеков В.И., Лобачев В.А., Маненков А.А., Мурина Т.М., Прохоров А.М., Студеникин М.И., Федоров Е.А.* Труды ИОФАН 19, М.: Наука, 1989.
12. *Donlan V.L.* J. Chem. Phys. 1972, 52, 4717.
13. *Петров М.В., Ткачук А.М.* Оптика и спектроскопия, 1978, 45, 147.
14. *Каминский А.А.* Лазерные кристаллы, М.: "Наука", 1976.

Институт общей физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
25 октября 1990 г.