

О МЕХАНИЗМЕ СУММИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ
В АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

В.В.Овсянкин, П.П.Феофилов

В ряде работ, опубликованных за последние годы [1-6], описывалось видимое излучение, возбуждаемое инфракрасным светом в кристаллах, активированных редкоземельными ионами. Во всех этих работах явление трактовалось как результат последовательного поглощения двух фотонов одним центром и обсуждалась возможность использования изученных систем в предложенной Бломбергером [7] схеме квантового счетчика. В настоящей заметке мы хотим показать, что такая трактовка должна рассматриваться как ошибочная, по крайней мере, для

494

наиболее изученных систем (кристаллы типа флюорита, активированные трехвалентным эрбием), где трансформация инфракрасных квантов в видимые происходит наиболее эффективно. Одновременно мы показываем, что определяющую роль в явлении играет нетривиальный механизм суммирования электронных возбуждений, обнаруженный нами в кристаллах фторидов кальция, стронция, бария и свинца, активированных трехвалентным эрбием.

Исследуя кинетику видимого (зеленого) свечения кристаллов, активированных ионами Er^{3+} , в обычных условиях коротковолнового возбуждения (ультрафиолетовое излучение лампы СВЛШ - 250) и при возбуждении инфракрасным светом лампы накаливания ($0,9 \leq \lambda \leq 1,2$ мк), мы установили, что времена релаксации свечения во втором случае почти на два порядка величины превышают наблюдаемые при возбуждении обычной люминесценции. Так, например, в случае $\text{BaF}_2 - \text{Er}^{3+}$ эти времена имеют значения $1,0 \cdot 10^{-4}$ и $0,7 \cdot 10^{-2}$ сек соответственно.

Это однозначно показывает невозможность трактовать двухквантовое возбуждение как результат последовательного поглощения квантов одним центром, поскольку заселение излучательного уровня ($^4S_{3/2}$) в этой схеме прекращается с прекращением возбуждения и затухание свечения должно происходить с коротким временем релаксации характерным для этого уровня. "Затягивание" свечения при инфракрасном возбуждении следует объяснять задержкой ионов в некоторых промежуточных состояниях, достигаемых в результате непосредственного поглощения возбуждающих квантов. Такими состояниями в рассматриваемом случае являются состояния $^4I_{11/2}$ (10200 см^{-1}). Их длительность, как показывают прямые измерения длительности люминесценции $^4I_{11/2} - ^4I_{15/2}$ ($0,98$ мк), достаточно велика ($\tau = 1,4 \cdot 10^{-2}$ сек), чтобы объяснить наблюдаемое "затягивание" свечения (1).

Медленность затухания послесвечения и отсутствие кратковременного скачка ($\approx 10^{-4}$ сек) при выключении возбуждающего инфракрасного света свидетельствуют о том, что практически все зеленое свечение возбуждается не в результате последовательного поглощения

двух квантов, а посредством суммирования энергии возбуждения, аккумулярованной на промежуточных уровнях. Механизм этого суммирования, приводящего к возбуждению более высоких термов, должен, очевидно, включать в себя стадию резонансной миграции энергии по ионам активатора. Когда в результате миграции энергии окажутся возбужденными два достаточно близко расположенных активированных иона, происходит процесс, при котором один из ионов оказывается в невозбужденном состоянии, а второй — в состоянии с примерно удвоенной энергией. Наличие случайного совпадения расстояний ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{11/2} - {}^4F_{7/2}$ у иона Er^{3+} делает понятным исключительное поведение этого активатора при трансформации инфракрасного излучения в видимое.

Об участии в явлении стадии, определяемой взаимодействием центров свечения, свидетельствует также обнаруженная нами близкая к квадратичной зависимость интенсивности стационарного свечения, возбуждаемого двухквантовым путем, от концентрации активатора (концентрация Er^{3+} в CaF_2 менялась от 0,4 до 6,5 мол.%). Согласно [6], при возбуждении путем последовательного поглощения квантов в одном центре зависимость интенсивности от концентрации должна быть линейной.

Аналогичный механизм возбуждения имеет место и при двухквантовом возбуждении красного свечения иона эрбия. В этом случае, по-видимому, возбуждение свечения происходит при взаимодействии различных промежуточных состояний ${}^4I_{13/2}$ и ${}^4I_{11/2}$. Миграционный механизм играет существенную роль и при обнаруженном нами недавно [8] возбуждении видимого свечения эрбия за счет трех поглощенных инфракрасных квантов. По аналогии с работами [1-6] это явление было ошибочно истолковано как результат последовательного поглощения трех квантов. Подробное рассмотрение процессов двух- и трехквантового возбуждения активированных кристаллов будет дано в другом месте.

Обнаруженный в настоящей работе миграционный механизм кумуляции энергии возбуждения с последующей ее реализацией в виде кванта удвоенной или утроенной энергии может оказаться существенным при истолковании ряда физических и фотохимических процессов, в частности процесса фотосинтеза.

Авторы признательны В.Н.Баклановой и Б.И.Максакову, вырастившим исследованные монокристаллы.

Поступило в редакцию
17 апреля 1966 г.

Литература

- [1] J.F.Porter. J.appl. Phys., 32, 825, 1961. Phys.Rev.Lett., 7, 414, 1961; IEEE Journal of quantum Electronics, 1, 113, 1965.
- [2] M.R.Brown, W.A.Shand. Phys.Rev.Lett., 11, 366, 1965; 12, 367, 1964; Phys.Lett., 8, 19, 1964; 11, 219, 1964.
- [3] Бакуменко В.Л., А.Н.Власов, Е.С.Коварская, Г.С.Козина, В.Н.Фаворин. Письма ЖЭТФ, 2, 27, 1965.
- [4] L.Esterowitz, J.Noonan. Appl.Phys.Lett., 7, 281, 1965.
- [5] W.F.Krupke. IEEE Journal of quantum Electronics, 4, 20, 1965.
- [6] M.R.Brown, W.A.Shand, J.S.S. Whiting. Brit. J.appl. Phys., 13, 619, 1965.
- [7] N.Bloembergen. Phys.Rev.Lett., 2, 84, 1959.
- [8] В.В.Овсянкин, П.П.Феофилов. Оптика и спектроскопия, 20, 526, 1966.

I) Здесь мы ограничиваемся качественным рассмотрением. Анализ кинетических уравнений, который мы проведем в другом месте, показывает, что (в полном соответствии с опытом) свечение, возбуждаемое двухквантовым путем, затухает по экспоненте $I = I_0 e^{-(t/\tau) \cdot 2}$ с постоянной времени вдвое меньшей, чем собственное время τ промежуточного уровня. Теоретическая кривая разгорания $I = I_0 (1 - e^{-t/\tau})^2$ также полностью соответствует опыту.