

КООПЕРАТИВНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ,
АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

В.В.Овсянкин, П.П.Феофилов

Для объяснения ряда специфических закономерностей, наблюдаемых люминесценции и стимулированном излучении активированных кристаллов, предполагают наличие процессов, для которых определяющим является взаимодействие между ионами активаторов. К таким кооперативным процессам относятся: миграция энергии возбуждения по ионам активатора, классическая сенсibilизация люминесценции, концентрационное тушение, в частности, обусловленное кросс-релаксацией [1], кооперативное поглощение [2], нелинейное тушение люминесценции [3], суммирование электронных возбуждений [4]. В настоящей заметке мы сообщим о новом кооперативном процессе, обнаруженном нами в кристаллах $Ba F_2$ и некоторых других, активированных парами редкоземельных ионов.

При облучении кристаллов $Ba F_2$, содержащих 10 мол. % $Yb F_3$ и 0,5 мол. % $Tu F_3$, инфракрасным излучением лампы накаливания с длинами волн больше 0,9 мкм мы обнаружили (при комнатной температуре) видимое свечение ионов тулия, полностью отсутствующее у кристаллов $Ba F_2$, активированных одним тулием, при тех же условиях возбуждения. Спектроскопическое исследование обнаруженного свечения показало, что оно состоит из двух характерных для иона Tu^{3+} групп линий с максимумами при 470 нм (переход ${}^1G_4 - {}^3H_6$) и 670 нм (переход ${}^1G_4 - {}^3H_4$) (рис. I, а). Инфракрасный спектр возбуждения свечения (рис. I, в) состоит из одной полосы с максимумом при 960 нм, соответствующей полосе поглощения трехвалентного иона иттербия (переход ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$, рис. I, б). Поглощение Tu^{3+} в этой области отсутствует. Фотометрирование видимого свечения тулия при возбуждении в полосе поглощения иттербия показало, что его интенсивность пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего света.

Возникновение видимого свечения тулия при возбуждении кристаллов в полосе поглощения иттербия свидетельствует о том, что существенную роль в явлении играет процесс передачи энергии, основное отличие

которого от классической сенсбилизации заключается в том, что энергия возбужденного состояния донора (иттербий, $^2F_{5/2}$) примерно вдвое меньше энергии возбужденного состояния акцептора (тулий, 1G_4).

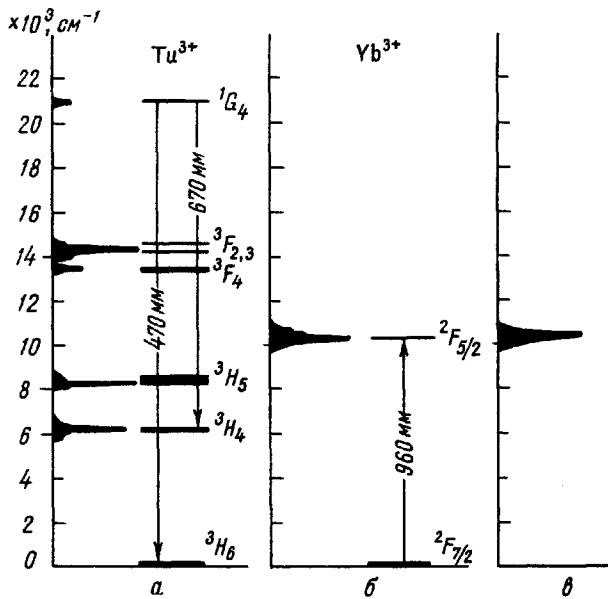


Рис. 1. а - спектр поглощения и схема термов Ti^{3+} в кристаллах BaF_2 - Ti ; б - спектр поглощения кристаллов BaF_2 - Yb в - инфракрасный спектр возбуждения видимого свечения Ti^{3+} в кристаллах BaF_2 - Ti , Yb

Отсутствие у ионов Ti^{3+} уровней, энергетически близких к уровню $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} , исключает возможность передачи энергии от Yb^{3+} к Ti^{3+} посредством обычного механизма сенсбилизированной люминесценции с последующей кумуляцией энергии возбуждения двух ионов Ti^{3+} на одном [4]. Точно также явление не может быть истолковано как результат кумуляции энергии возбуждения на ионах Yb^{3+} и последующей передачи энергии ионам Ti^{3+} , поскольку у иона Yb^{3+} отсутствуют реальные возбужденные состояния с энергией, равной удвоенной энергии состояния $^2F_{5/2}$. Таким образом, мы имеем дело с существенно новым явлением.

Это явление, которое может быть названо кооперативной сенсбилизацией люминесценции, обратно по отношению к рассмотренному Декстером [5] явлению одновременной передачи энергии возбуждения от одно-

го иона - донора к двум ионам - акцепторам (рис.2,а)¹). Механизм кооперативной сенсбилизации представляется следующим. Поглощение инфракрасного света с длиной волны ≈ 960 нм приводит к возбуждению доноров (Yb^{3+}). Если в результате непосредственного возбуждения или миграции энергии по возбужденным состояниям окажутся возбужденными два соседних иона донора, вблизи которых находится ион акцептора (Tm^{3+}), то при наличии вырождения ($2E_D = E_A$) имеет определенную вероятность резонансный процесс, в результате которого доноры переходят в основное состояние, а акцептор - в возбужденное. Согласно расчетам Декстера, для осуществления подобных процессов необходимо наличие сильно взаимодействующих пар доноров со значительно перекрывающимися волновыми функциями. Практически это требование означает необходимость введения в кристаллы значительных концентраций доноров, что согласуется с нашими наблюдениями.

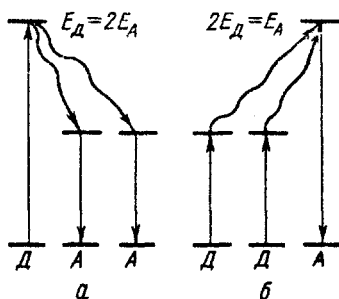


Рис.2. а - кооперативное возбуждение двух ионов акцептора за счет размена энергии донора (по Декстеру); б - кооперативное возбуждение иона акцептора за счет суммирования энергий двух ионов донора

Аналогичные явления мы наблюдали также у кристаллов, активированных парами ионов $Yb^{3+} + Ho^{3+}$ и $Yb^{3+} + Er^{3+}$. В этих системах при возбуждении в области полосы поглощения Yb^{3+} наблюдается видимое (зеленое) свечение, соответствующее переходам с уровней 5S_2 иона Ho^{3+} или $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} . Поскольку в этих случаях, в принципе, возможны возбуждение состояний 5I_6 иона Ho^{3+} или $^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} за счет обычной сенсбилизации и последующая кумуляция энергии, то вопрос о том, имеет ли здесь место кооперативная сенсбилизация, требует дальнейшего исследования.

Поступило в редакцию

23 сентября 1966 г.

Литература

- [1] G.E.Peterson, P.M.Bridenbaugh. JOSA, 54, 644, 1964.
- [2] F.Varanyi, G.H.Dieke. Phys.Rev.Lett., 7, 442, 1961.
- [3] Н.А.Толстой, А.П.Абрамов. Оптика и спектроскопия, 20, 496, 1966;
21, 171, 1966.
- [4] В.В.Овсянкин, П.П.Феофилов. Письма ЖЭТФ, 3, 494, 1966; Труды
Второго симпозиума по нелинейной оптике. Новосибирск, 1966.
- [5] D.L.Dexter. Phys.Rev., 108, 630, 1957; 126, 1962, 1962.

1) Авторам неизвестны какие-либо прямые экспериментальные доказательства существования этого явления.