

# КООПЕРАТИВНАЯ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ КРОСС-РЕЛАКСАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Т.Т.Басиев<sup>1)</sup>, М.Е.Дорошенко, В.В.Осико

Институт общей физики РАН  
117942 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 декабря 1999 г.

Обнаружен кооперативный безызлучательный перенос энергии от одного возбужденного иона неодима на кооперативный акцептор в виде пары ионов церия и от одного иона эрбия одновременно на три иона церия, также выступающих в роли одного кооперативного акцептора, при исследовании концентрационного тушения люминесценции ионов донора в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ .

PACS: 42.62.Fi, 42.65.Vh

Известно, что традиционный механизм безызлучательного переноса энергии может осуществляться между двумя частицами донором и акцептором энергии только в случае резонанса электронных или электронно-колебательных переходов, что соответствует ненулевому значению интеграла перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора [1]. Такой механизм приводит к линейной по концентрации акцепторов зависимости скорости тушения на начальной и на кинетической стадии процесса [2, 3]. Кроме того, в физике активированных кристаллов до сих пор был известен лишь один тип кооперативного безызлучательного переноса – кооперативная сенсбилизация, которая представляет собой безызлучательный перенос энергии одновременно от двух (или более) ионов, выступающих в качестве кооперативного донора, к одному иону акцептору с большей энергией перехода [4–6].

В данной работе нами обнаружен и исследован новый вид кооперативного переноса (кооперативное тушение или кросс-релаксация), заключающийся в безызлучательной передаче энергии от одного иона (донора) одновременно на два (и более) иона, выступающих в роли кооперативного акцептора. При этом энергия электронного возбуждения, локализованная первоначально на одном ионе – доноре, мгновенно делится между двумя (или более) ионами акцептора, тем самым размывая и делокализуя возбуждение в пространстве. Концентрационная зависимость скорости безызлучательного переноса на кинетической стадии при этом становится существенно нелинейной: квадратичной для парного кооперативного акцептора или кубической для тройного кооперативного акцептора.

В данной работе нами были исследованы кристаллы твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  с различным содержанием ионов  $\text{Ce}^{3+}$  от 0 до 100% (концентрация  $x = 0 \div 1$ ), соактивированные малой концентрацией трехвалентных ионов неодима или эрбия. Особенностью электронной структуры ионов церия является отсутствие каких-либо электронных уровней и оптических переходов в широком диапазоне энергий и частот от 3500 до 30000  $\text{см}^{-1}$ . Это не позволяет ему выступать в роли традиционного акцептора или сенсбилизатора в процессе переноса энергии в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра. Единственным оптическим переходом в  $4f$  оболочке

<sup>1)</sup> e-mail: basiev@lst.gpi.ru

ионов  $\text{Ce}^{3+}$  является переход  ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$  с частотами  $1500-3000 \text{ см}^{-1}$ , отвечающими среднему ИК диапазону. Ионы неодима и эрбия в свою очередь обладают широкой гаммой люминесцентных переходов, как близких, так и далеких от резонанса с переходом  ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$  иона церия. В то же время, по физико-химическим свойствам ионы  $\text{Ce}^{3+}$  наиболее близки ионам лантана ( $\text{La}^{3+}$ ) и поэтому допускают замещение последних вплоть до 100% без заметных искажений кристаллической решетки и без изменения оптических свойств ионов активатора.

Кристаллы  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3:\text{Nd}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3:\text{Er}$  были выращены по технологии Бриджмена из графитовых тиглей во фторирующей атмосфере. Концентрация активатора была 0.3 ат.% для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и 1 ат.% для ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Донорные ионы  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  возбуждались второй гармоникой GGG: $\text{Nd}^{3+}$ -лазера с модуляцией добротности или наносекундным перестраиваемым лазером на сапфире с титаном. Люминесценция доноров диспергировалась монохроматором с дифракционной решеткой, регистрировалась фотоэлектронным умножителем в диапазоне 0.8–1 мкм или германиевым фотодиодом в диапазоне 1.5–1.6 мкм. Кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  записывалась в реальном времени с накоплением сигнала и выделением сигнала из шумов при помощи двухканального цифрового осциллографа TDS-380, связанного с персональным компьютером.

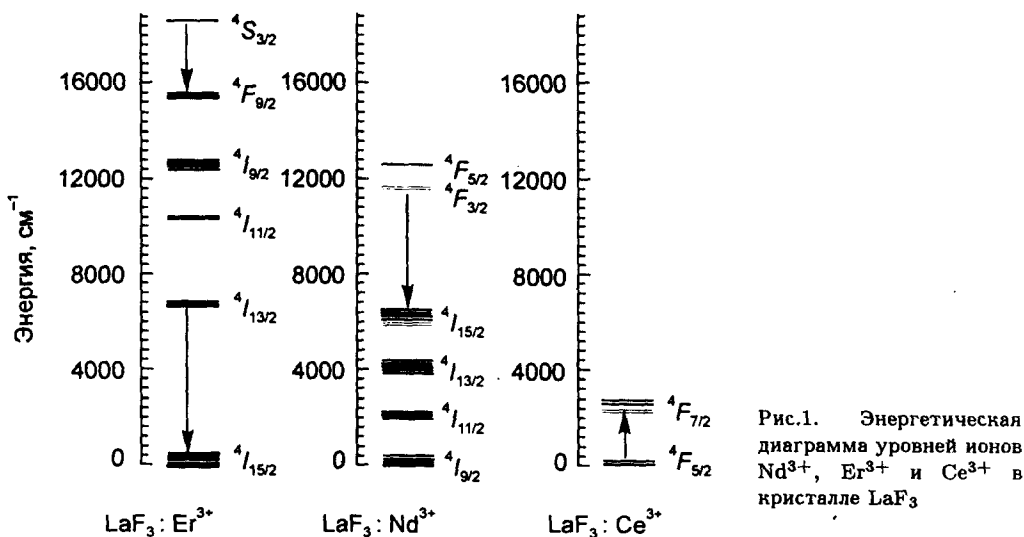


Рис.1. Энергетическая диаграмма уровней ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$

Энергетические диаграммы уровней ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$  показаны на рис.1. Вследствие близких ионных радиусов ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  и постоянных решеток  $\text{LaF}_3$  и  $\text{CeF}_3$  схемы уровней и спектры переходов оставались практически неизменными при изменении параметра  $x$ . Из сравнения энергий абсорбционного перехода иона церия и люминесцентных переходов ионов эрбия и неодима видно, что только для четырехмикронного перехода  ${}^4S_{3/2} - {}^4F_{9/2}$  иона эрбия имеет место хороший резонанс с переходом  ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$  иона церия, необходимый для традиционного донор-акцепторного безызлучательного переноса энергии. Для переходов  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  иона эрбия ( $\lambda = 1.5 - 1.6 \text{ мкм}$ ) и  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{15/2}$  иона неодима ( $\lambda = 0.89 - 1.8 \text{ мкм}$ ) резонанс с поглощением иона церия отсутствует. Существен-

ным при этом оказывается также “короткий” фонный спектр кристаллов  $\text{LaF}_3$  и  $\text{CeF}_3$ , который простирается не далее  $400 \text{ см}^{-1}$ . При этом может существовать хороший резонанс для взаимодействия и передачи энергии оптического возбуждения от одного иона неодима  $\text{Nd}^{3+}$  ( $h\nu_{fl} = 5500 \text{ см}^{-1}$ ) одновременно на пару ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $2h\nu_{abs} = 4000 - 6000 \text{ см}^{-1}$ ) и от одного иона эрбия  $\text{Er}^{3+}$  ( $h\nu_{fl} = 7000 \text{ см}^{-1}$ ) одновременно на три иона  $\text{Ce}^{3+}$  ( $3h\nu_{abs} = 6200 - 8400 \text{ см}^{-1}$ ).

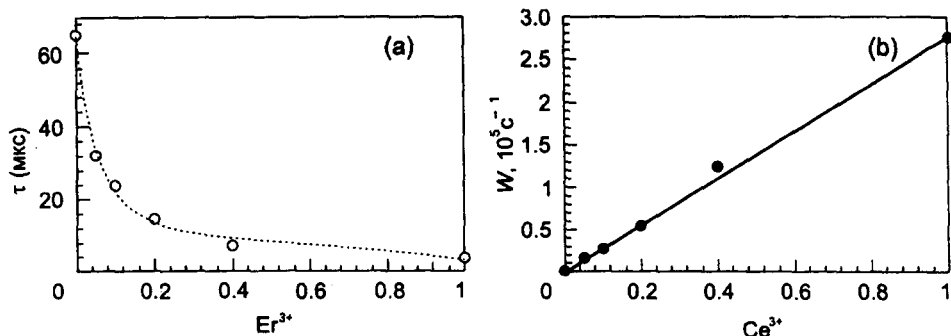


Рис.2. (а) Зависимость времени жизни уровня  $^4S_{3/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  от их концентрации; (б) зависимость скорости переноса энергии  $W_{\text{Er} \rightarrow \text{Ce}}$  в кристалле твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  от концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (кружки) и линейная аппроксимация экспериментальных данных (прямая)

На первом этапе были измерены кинетики затухания люминесценции уровня  $^4S_{3/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ , для которого возможен традиционный донор-акцепторный перенос энергии от иона эрбия к иону церия. Зависимость времени жизни уровня  $\tau(^4S_{3/2})$  иона эрбия на начальной упорядоченной стадии распада в зависимости от концентрации  $x$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  показана на рис.2а. На рис.2б показаны соответствующие значения скорости тушения на упорядоченной (или кинетической) стадии  $W_{\text{Er} \rightarrow \text{Ce}}(x) = 1/\tau(x) - 1/\tau(0)$ . Как видно из рисунка, зависимость достаточно хорошо аппроксимируется прямой линией, что соответствует ожидаемой для кинетического предела или упорядоченного прямого переноса энергии линейной концентрационной зависимости:  $W^m = a \cdot W^0 \cdot x$  [2], где  $a$  – координационное число катионной подрешетки, а  $W^0$  – скорость элементарного тушащего взаимодействия в паре ионов на минимально возможном расстоянии  $R_{min}$ . Как видно из рис.2б, величина максимальной скорости тушения  $W_{\text{Er} \rightarrow \text{Ce}}^m(100\%)$  для чистого фторида церия ( $\text{CeF}_3$ ) с суммированием по всей цериевой подрешетке (когда все узлы вокруг донора заняты акцепторами) оказалась равной  $W_{\text{Er} \rightarrow \text{Ce}}^m(100\%) = 270000 \text{ с}^{-1}$ . Это значение одного порядка величины, что и для скорости прямого самотушения  $\text{Nd} \rightarrow \text{Nd}$  в кристалле  $\text{NdF}_3$  также со 100-процентной концентрацией акцепторов, где эта величина составила  $W_{\text{Nd} \rightarrow \text{Nd}}^m(100\%) = 72000 \text{ с}^{-1}$  [7].

Пользуясь моделью обобщенных координационных сфер, предложенной и обобщенной в [8], для решетки  $\text{NdF}_3$  в ближайшем окружении примесного иона (донора) можно выделить 12 ближайших соседей акцепторов ( $a = 12$  – первая обобщенная координационная сфера), находящихся на минимальном расстоянии от донора:  $R_{min} = 4.15 \pm 0.15 \text{ \AA}$ . Оценки [8] показывают, что даже при самом дальнедействующем механизме мультипольного взаимодействия донор – акцептор – диполь-дипольном ( $W \sim R_{DA}^{-6}$ ) вклад первой координационной сферы (взаимодействие с ближайшими соседями) в полную скорость релаксации является доминирующим.

В этом случае, заменяя сумму по всем катионным узлам цериевой подрешетки на сумму по 12 ближайшим ионам (церия) в первой координационной сфере донора, мы можем оценить скорость элементарного тушащего взаимодействия в паре ионов  $\text{Er} \rightarrow \text{Ce}$  или  $\text{Nd} \rightarrow \text{Nd}$  на минимально возможном расстоянии донор – акцептор  $W_{\text{Er} \rightarrow \text{Ce}}^0 \approx 270000/12 = 22500 \text{ c}^{-1}$ ,  $W_{\text{Nd} \rightarrow \text{Nd}} \approx 72000/12 = 6000 \text{ c}^{-1}$ .

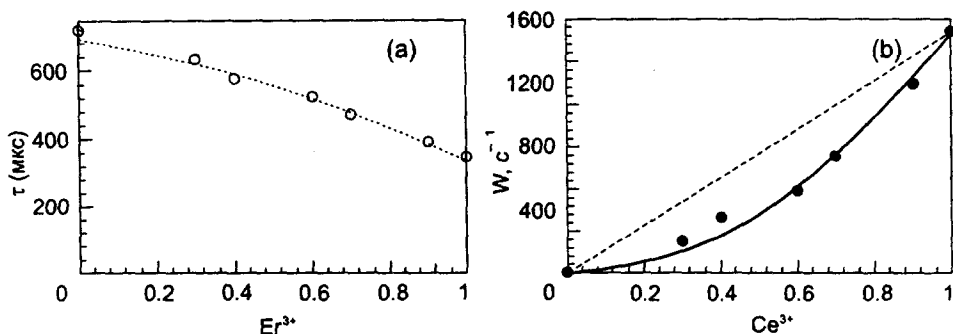


Рис.3. (а) Зависимость времени жизни метастабильного уровня  ${}^4F_{3/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$  от их концентрации; (б) зависимость скорости кооперативного переноса энергии  $W_{\text{Nd} \rightarrow 2\text{Ce}}$  в кристалле твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  от концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (кружки) и линейная и квадратичная аппроксимация экспериментальных данных (кривые)

**Кооперативное тушение люминесценции ионов неодима и эрбия в кристаллах твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ .** Измеренные кинетики затухания люминесценции для метастабильного уровня  ${}^4F_{3/2}$  иона неодима  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  имели одноэкспоненциальный характер. На рис.3а светлыми кружками показана зависимость времени жизни метастабильного уровня  ${}^4F_{3/2}$  для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в зависимости от концентрации ионов церия. Из рисунка видно монотонное уменьшение времени жизни, которое при постоянстве скорости излучательного распада отражает рост концентрационного тушения. На рис.3б черные кружки показывают значение скорости безызлучательного переноса энергии, вычисленной из измеренной зависимости  $\tau(x)$  как  $W_{\text{Nd} \rightarrow 2\text{Ce}}(x) = 1/\tau(x) - 1/\tau(0)$ , где  $\tau(0)$  – радиационное время жизни метастабильного уровня. Неизменность величины радиационного времени жизни  $\tau(0)$  и излучательных вероятностей переходов иона  $\text{Nd}^{3+}$  во всем ряду твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  проверялась на основе измеренных спектров поглощения ионов неодима и подтверждено расчетами по теории Джадда – Офельта. Сплошная кривая на рис.3б представляет собой аппроксимацию экспериментальных данных квадратичной зависимостью скорости тушения от концентрации ионов церия, а штриховой линией показан, соответственно, линейный закон. Как видно из рисунка, обнаружена существенно нелинейная, близкая к квадратичной, зависимость скорости тушения  $W_{\text{Nd} \rightarrow 2\text{Ce}}$  от концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  вплоть до концентрации 100% (чистый  $\text{CeF}_3$ ), что не соответствует традиционному механизму концентрационного тушения с его линейным законом, наблюдающимся, например, при прямом переносе энергии  $\text{Er} \rightarrow \text{Ce}$  или  $\text{Nd} \rightarrow \text{Nd}$  в высококонцентрированных твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3:\text{Er}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_3$ .

Из теории вероятности следует, что при случайном, некоррелированном процессе замещения ионов  $\text{La}^{3+}$  в решетке ионами  $\text{Ce}^{3+}$  вероятность одновременного попадания двух ионов церия (формирование одного кооперативного акцептора ( $\text{Ce}_2$ )) в бли-

жайшую координационную сферу вокруг иона донора (соответственно иона  $\text{Nd}^{3+}$  или  $\text{Er}^{3+}$ ) пропорциональна произведению вероятностей попадания для одиночных ионов, а значит, пропорциональна квадрату концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в твердом растворе  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ . Вероятность формирования тройного кооперативного акцептора ( $\text{Ce}_3$ ) еще более нелинейна и пропорциональна по крайней мере кубу концентрации ионов церия. Отсюда можно сделать вывод, что резкая нелинейность концентрационной зависимости скорости тушения при больших концентрациях ионов церия, когда они расположены упорядоченно (то есть на минимально возможном расстоянии) вокруг иона донора (ионы  $\text{Nd}^{3+}$  или  $\text{Er}^{3+}$ ), является экспериментальным доказательством обнаружения кооперативного механизма тушения.

Полная скорость кооперативного тушения  $W_{\text{Nd} \rightarrow 2\text{Ce}}^m(100\%)$  для чистого фторида церия ( $\text{CeF}_3$ ) составила в данном случае  $W_{\text{Nd} \rightarrow 2\text{Ce}}^m(100\%) = 1570 \text{ c}^{-1}$ , что в десятки, сотни раз меньше, чем при традиционном линейном механизме переноса энергии  $\text{Er} \rightarrow \text{Ce}$  или  $\text{Nd} \rightarrow \text{Nd}$  (см. выше). Рассматривая пары ( $\text{Ce}_2$ ) как независимые кооперативные акцепторы, расположенные в ближайшей координационной сфере иона неодима (донора), и предполагая их количество в  $\text{CeF}_3$  равным  $12/2 = 6$ , мы можем определить элементарную вероятность кооперативного переноса энергии от иона  $\text{Nd}^{3+}$  (донора) на парный кооперативный акцептор ( $\text{Ce}_2$ )  $W_{\text{Nd} \rightarrow 2\text{Ce}}^0 = W_{\text{Nd} \rightarrow 2\text{Ce}}^m(100\%)/6 = 262 \text{ c}^{-1}$ , что в десятки раз меньше, чем при традиционном переносе энергии. Согласно теории статического переноса энергии [2, 3], последняя величина определяет временную границу  $t_1 = (W^0)^{-1} = 3.8 \text{ мс}$ , до которой кинетика распада имеет экспоненциальный вид.

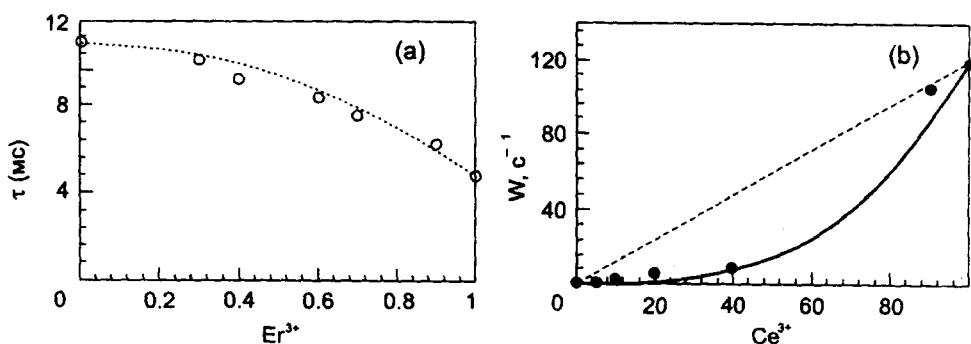


Рис.4. (а) Зависимость времени жизни уровня  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  от их концентрации; (б) зависимость скорости кооперативного переноса энергии  $W_{\text{Er} \rightarrow 3\text{Ce}}$  в кристалле твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$  от концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (кружки) и линейная и кубическая аппроксимация экспериментальных данных (кривые)

Подобная ситуация нелинейного концентрационного тушения наблюдалась при возбуждении уровня  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3$ , для которого также запрещен традиционный и возможен лишь кооперативный перенос энергии. Светлыми кружками на рис.4а показана зависимость времени жизни уровня  $\tau({}^4I_{13/2})$  иона эрбия в зависимости от концентрации ионов церия. Черные кружки на рис.4б показывают соответствующие значения скорости кооперативного тушения  $W_{\text{Er} \rightarrow 3\text{Ce}}(x) = 1/\tau(x) - 1/\tau(0)$ . Сплошной кривой на рис.4б показана аппроксимации экспериментальных данных нелинейной кубической степенью зависимости скорости тушения от концентрации ионов церия, а штриховой – линейная.

Как видно из рисунка, кубическая зависимость скорости кооперативного тушения от концентрации ионов  $Ce^{3+}$  достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, что соответствует модели кооперативного безызлучательного переноса энергии от одного иона эрбия одновременно на три иона церия, выступающих как один кооперативный акцептор ( $Ce_3$ ). Величина полной скорости кооперативного переноса  $W_{Er \rightarrow 3Ce}^m(100\%)$  в кристалле  $CeF_3$  оказалась равной  $W_{Er \rightarrow 3Ce}^m(100\%) = 120 \text{ с}^{-1}$ , что на порядок меньше аналогичной скорости кооперативного тушения  $Nd \rightarrow 2Ce$  для парных кооперативных акцепторов ( $Ce_2$ ) и в сотни раз меньше, чем при традиционном переносе энергии  $Er \rightarrow Ce$  и  $Nd \rightarrow Nd$ .

По аналогии с вышеизложенными рассуждениями, рассматривая тройки ионов  $Ce^{3+}$  как независимые кооперативные акцепторы, формирующие ближайшее окружение примесного иона эрбия (донор) в решетке  $CeF_3$ , и полагая количество ближайших кооперативных акцепторов равным  $12/3 = 4$ , можно оценить элементарную вероятность нетрадиционного переноса энергии на тройной кооперативный акцептор ( $Ce_3$ ) на минимальном расстоянии ион – ион как  $W_{Er \rightarrow 3Ce}^0 = W_{Er \rightarrow 3Ce}^m(100\%)/4 = 30 \text{ с}^{-1}$ .

Таким образом, в данной работе нами экспериментально обнаружено новое явление нелинейного кооперативного безызлучательного переноса энергии (кооперативное тушение или кооперативная кросс-релаксация) от одного возбужденного иона неодима одновременно на пару ионов церия, составляющих один кооперативный акцептор, и от одного возбужденного иона эрбия одновременно на три иона церия, также выступающих в роли одного кооперативного акцептора. Определены макроскорости кооперативного переноса энергии для различных концентраций парных и тройных кооперативных акцепторов. Показано, что полная скорость дезактивации для парного кооперативного тушения  $W_{Nd \rightarrow 2Ce}^m(100\%)$  в кристалле  $CeF_3$  в десятки раз, а для тройного  $W_{Er \rightarrow 3Ce}^m(100\%)$  – в сотни раз меньше полной макроскорости переноса энергии в традиционном процессе тушащего переноса с участием обычных одиночных акцепторов  $W_{Er \rightarrow Ce}^m(100\%)$  или  $W_{Nd \rightarrow Ce}^m(100\%)$ . Оценена элементарная вероятность кооперативного процесса тушения с участием двух и трех ионов церия в качестве кооперативного тушителя на минимальном расстоянии в решетке  $CeF_3$ .

- 
1. D.L.Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
  2. В.П.Сакун, ФТТ **14**(8), 2199 (1972).
  3. О.К.Алимов, М.Х.Ашуров, Т.Т.Басиев и др., Труды ИОФАН **9**, 50 (1987).
  4. P.P.Feofilov and V.V.Ovsyankin, Appl. Optics **6**, 1828 (1967).
  5. Л.Д.Ливанова, И.Г.Сайткулов, А.Л.Столлов, ФТТ **11**, 918 (1969).
  6. F.W.Ostermayer and L.G.Van Uitert, Phys. Rev. **B1**, 4208 (1970).
  7. Т.Т.Басиев, Ю.В.Орловский, ЖЭТФ **96**, 1965 (1989).
  8. Т.Т.Басиев, Ю.В.Орловский, and Ю.С.Привис, J. Lumin **69**, 187 (1996).