

## ДИФфуЗИОННАЯ ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ПО НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЕ ЦЕНТРОВ

*М.Х.Ашуров, Т.Т.Басиев, А.И.Бурштейн,  
Ю.К.Воронько, В.В.Осико*

Сообщается о первом экспериментальном обнаружении диффузионной стадии истечения возбуждений из начального узла в результате миграции по неупорядоченной системе центров. Определен момент наступления и кинетика диффузионной стадии. Измерен коэффициент неупорядоченной диффузии и установлена его иррациональная зависимость от концентрации.

Одним из наиболее эффективных методов исследования некогерентного транспорта электронных возбуждений в твердом теле является метод нестационарной селективной спектроскопии<sup>1, 2</sup>. В коллективе однотипных частиц, обладающих разбросом частот переходов, он позволяет непосредственно исследовать пространственную миграцию возбуждений. Избирательно возбуждая коротким лазерным импульсом центры с фиксированной частотой перехода в специально созданных условиях, когда при пространственной смене центра изменяется частота возбуждения мы получаем возможность прямого наблюдения кинетики опускания первоначально возбужденных центров путем измерения интенсивности их люминесценции.

Первоначально процесс ухода (миграции) возбуждений в неупорядоченных системах полагался необратимым и его кинетика описывалась по Ферстеру <sup>3</sup>

$$I(t) = \exp(-gt)^{3/S}, \quad (1)$$

где  $g$  — средняя скорость необратимого переноса;  $S$  — мультипольность взаимодействия. Хубером <sup>4</sup> была найдена простая возможность учета возврата возбуждений на исходный центр по крайней мере с ближайшего к нему центра. При этом для  $I(t)$  получена та же функциональная связь (см. выражение (1)), с заменой скорости  $g$  на  $g_0 = g \cdot 2^{(1-S/3)}$ . Здесь средняя скорость обратимой миграции  $g_0$  связана с микрэффективностью взаимодействия  $C_{\text{дд}}$  и концентрацией частиц  $n$  выражением

$$g_0 = \left[ \frac{4\pi}{3} n \Gamma \left( 1 - \frac{3}{S} \right) \right]^{S/3} C_{\text{дд}} 2^{(1-S/3)}. \quad (2)$$

При больших временах парная модель учета обратимости перестает быть удовлетворительной <sup>4</sup>, так как требуется учет возвратов на начальный центр с более удаленных траекторий миграции. Естественно полагать, что данный процесс будет складываться в диффузию подобную диффузии по упорядоченной системе центров, однако точный расчет его в неупорядоченных системах оказывается очень сложен. Теоретическому исследованию такого процесса миграции посвящено множество работ <sup>5-10</sup>, в большинстве из которых для долговременной асимптотики получены диффузионные решения. Однако все они основаны на допущениях, обоснованность которых с трудом поддается анализу. В связи с этим большое значение приобретает прямая экспериментальная проверка существования или отсутствия диффузионной стадии кинетики затухания исходных центров на больших  $t$  <sup>1)</sup>.

Объектом исследования в данной работе является спектрально и пространственно неупорядоченная среда — Ва—Al-фосфатное стекло, активированное ионами  $\text{Yb}^{3+}$  с концентрациями равными  $n_1 = 1,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и  $n_2 = 2,9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Селективное лазерное возбуждение осуществлялось наносекундным лазером на кристалле LiF с центрами окраски. Температура исследуемых образцов  $T = 80\text{K}$  выбиралась из условия реализации частотно-независимого обратимого механизма миграции, отвечающего теоретически рассчитываемым моделям. При этом спектр свечения спектрально-неоднородного коллектива взаимодействующих центров распадается на две компоненты (см. рис. 1): узкий резонансный пик, ответственный за свечение первоначально возбужденных центров (с площадью  $S_p$ , отмеченной косой штриховкой) и широкий неоднородно-уширенный пьедестал (с площадью  $S_{\text{п}}$ ), отвечающий свечению иных центров, участвующих в миграции. Для определения кинетики истечения  $I(t)$  нами измерялся вид затухания люминесценции  $\tilde{I}(t)$  при селективной регистрации на частоте равной частоте селективного возбуждения. Контур пропускания спектрометра при этом показан на рис. 1,  $a$  горизонтальной штриховкой, а его площадь отмечена как  $S_c$ . Как видно из рисунка прямо из эксперимента мы не получаем информацию об  $I(t)$ , так как в  $\tilde{I}(t)$  значителен вклад пьедестала. С целью устранения этого вклада кинетика затухания  $\tilde{I}(t)$  корректировалась каждые 50 мкс домножением на коэффициент  $K(t)/K(0)$  (где  $K(t) = S_p/S_c$ ), найденный из спектров с временным разрешением (см. рис. 1):  $I^*(t) = \tilde{I}(t)K(t)/K(0)$ . Исключение спонтанного излучательного канала распада возбуждений проводилось путем деления функции затухания  $I^*(t)$  на функцию излучательного распада  $I_{\text{из}}^*(t)$ , измеренную тем же методом при  $T = 4,2\text{K}$  для образца с  $n_3 = 2,9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , где миграция ослаблена:  $I(t) = I^*(t)/I_{\text{из}}^*(t)$ .

Проанализируем поведение населенности исходных центров  $I(t)$  со временем. Спрямление ранней стадии кинетики в координатах  $(-\lg I(t))$  от  $t^{1/2}$  показывает хорошее соответ-

1) Теоретические и экспериментальные предпосылки такой постановки задачи и первые варианты ее решения подробно обсуждаются в <sup>11</sup>.

ствии нестационарной ее части ( $t \leq t_{\Gamma}$ ) закону затухания (1) и свидетельствует о диполь-дипольном ( $S = 6$ ) взаимодействии ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Из наклона прямых были найдены значения средней скорости обратимой миграции:  $g_0(n_1) = 3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  и  $g_0(n_2) = 2,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ , что позволило с помощью (2) рассчитать микропараметр эффективности взаимодействия ( $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ ):  $C_{\text{дд}} = 10 \text{ нм}^6 / \text{мс}$ .

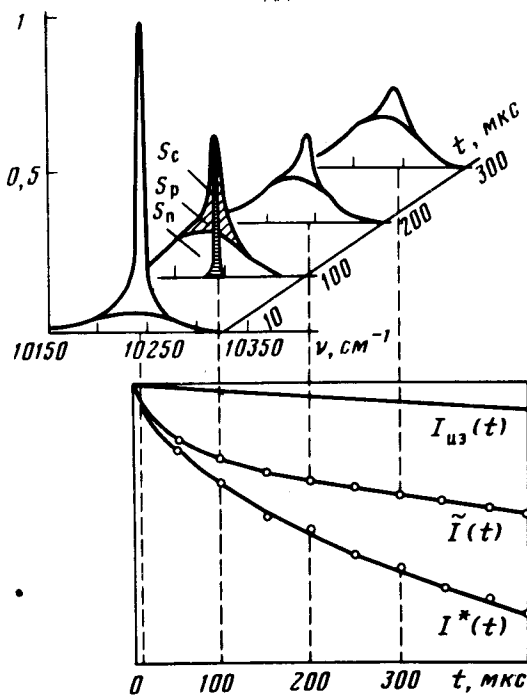


Рис. 1. Спектрально-временная динамика миграции энергии возбуждений по неоднородно-уширенной полосе  ${}^2F_{7/2}(1) - {}^2F_{5/2}(1)$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$

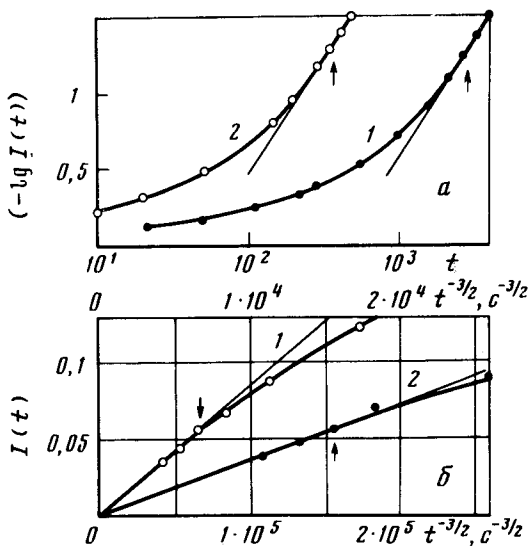


Рис. 2. Анализ нестационарной и диффузионной стадий кинетики истечения возбуждений из начального центра (●●●● —  $n_1 = 1,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , ○○○○ —  $n_2 = 2,9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) а — в координатах  $-\lg I(t)$  от  $\lg t$ ; б — в координатах  $I(t)$  от  $t^{-3/2}$

Представление кинетики в координатах  $(-\lg I(t))$  от  $\lg t$  (рис. 2, а) показывает ее отклонение от закона (1) при  $t > t_{\Gamma}$ , что выражается в смене степенной зависимости  $0,434g_0^{3/2} \cdot 10^{0,51} g t$  на линейную  $3/2 (\lg W_{\text{диф}} + \lg t)$ , отвечающую диффузионной кинетике истечения —  $I(t) = (W_{\text{диф}} t)^{-3/2}$ . Приравнявая производные для двух сменяющих друг друга законов мы можем оценить граничное время между ними как  $t_{\Gamma} = (S/2)^{2/3} g_0^{-1}$ , что для  $S = 6$  дает величину  $t_{\Gamma} = 9g_0^{-1}$ , отмеченную на рисунках стрелками. Обнаружение в данных координатах закона затухания с тангенсом угла наклона, равным  $3/2$ , является первым экспериментальным свидетельством существования диффузионной стадии миграции возбуждений по неупорядоченной системе центров. Подтверждением данного факта является спрямление закона затухания  $I(t)$  в координатах  $t^{-3/2}$  и их пересечение в начале координат (рис. 2). Наклон линейной части данной зависимости при  $(t^{-3/2}) \rightarrow 0$ , отвечающей диффузионной стадии кинетики истечения при  $t \rightarrow \infty$ , дает значение скорости диффузионной миграции  $W_{\text{диф}}(n_1) = 2,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  и  $W_{\text{диф}}(n_2) = 2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ , близкие значениям  $g_0(n_1)$  и  $g_0(n_2)$ .

Расчет значений коэффициентов диффузии  $D_{\text{неуп}}$  из выражения  $W_{\text{диф}} = 4\pi n^{2/3} D_{\text{неуп}}$  для рассматриваемых концентраций  $n_1$  и  $n_2$  дает значения  $0,9 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 / \text{с}$  и  $3,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 / \text{с}$ , отношение которых, равное 4, близко к величине  $(n_2/n_1)^{4/3} = 3,64$ , что подтверждает иррациональную зависимость коэффициента диффузии от концентрации центров:  $D_{\text{неуп}} \sim n^{4/3}$ .

#### Литература

1. Басиев Т.Т. и др. Сб. "Спектр кристаллов", Л.:Наука, 1983, 57.
2. Weber M.J. In "Laser Spectroscopy of Solids", Spr.-Ver., 1981, 189.

3. *Forster Th.* Ann. Phys., 1948, 2, 55.
4. *Huber D.L., Hamilton D.S., Barnet B.* Phys. Rev. B, 1977, 16, 4642.
5. *Вузмейстер Б.Е.* ФТТ, 1976, 18, 819.
6. *Gouchanour C.R., Anderson H.C., Fauer N.D.* J. Chem. Phys., 1979, 70, 4254.
7. *Godzik K., Jortner J.* J. Chem. Phys., 1980, 72, 4471.
8. *Klafter J., Sibbey R.* J. Chem. Phys., 1980, 72, 843.
9. *Дженаров Ф.С.* Сб. "Радиоспектроскопия", 1983, Пермь, 20 – 33.
10. *Бурштейн А.И.* УФН, в печати.
11. *Алимов О.К., Ашуров М.Х., Басиев Т.Т. и др.* Препринт ФИАН, 1983, 160, 1.

Институт общей физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
2 февраля 1984 г  
После переработки  
7 июня 1984 г.