

## ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ НЕРЕЗОНАНСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО НАБЛЮДЕНИЯ КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА КРЫЛЬЯХ ЛИНИЙ

*Н.Е.Алексеев, В.П.Гапонцев, М.Е.Жаботинский,  
Ю.Е.Сверчков*

Экспериментально обнаружено аномальное поведение кинетики распада люминесценции примесных редкоземельных (РЗ) ионов в конденсированных средах при селективном наблюдении на крыльях неоднородно уширенных линий при низких температурах. На основе этого эффекта предложен метод измерения параметров нерезонансных взаимодействий РЗ ионов и их зависимости от энергии участвующего в процессе фона. Получены такие зависимости для ионов  $Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в фосфатных стеклах.

Механизмы нерезонансных взаимодействий с участием фононов по-прежнему остаются одним из наименее ясных вопросов физики безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения между примесными редкоземельными ионами (РЗИ) в конденсированных средах. В теоретических работах [1 — 3] предложено несколько возможных механизмов таких взаимодействий, обуславливающих, в частности, различные зависимости вероятности элементарного акта передачи от энергии излученного (поглощенного) фона. Однако попытки экспериментально определить указанные зависимости не дали однозначного результата [4, 5].

В нашей работе экспериментально изучалась кинетика люминесценции РЗИ при низких температурах и импульсном фотовозбуждении в зависимости от длины волны наблюдения  $\lambda_n$  в пределах неоднородно уширенной линии (НУЛ), соответствующей переходу между нижними штарковскими компонентами метастабильного и основного уровней. Измерительная установка включала: импульсный источник возбуждения (лазер на кристалле ИАГ:  $Nd^{3+}$  типа ЛТИ ПЧ-8, вторая и четвертая гармоники), оптический гелиевый криостат, двойной монохроматор ДФС-12, (дисперсия 5(10)А/мм), охлаждаемый фотоумножитель (ФЭУ-83 или RCA 8852), схему счета фотонов с накопителем — многоканальным анализатором ORTEC 6240А, работающим в режиме временного сканирования (1024 канала памяти, временное разрешение 10 мксек/канал) и мини-ЭВМ для обработки данных.

Объектами исследований являлись концентрационные серии из силикатных, фосфатных и боратных стекол, активированных ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  (0,1 + 15 вес%), или  $Nd^{3+}$  (20 вес%) и  $Yb^{3+}$  (0,1 + 10 вес%), а также кристаллы  $Na_xNd_{(1-x)}Yb_x(MoO_4)_4$  ( $x = 0,1 + 0,4$ ) и замороженные неорганические жидкости  $POCl_3 : SnCl_4$  с примесью  $Nd^{3+}$  (3 вес%).

Были исследованы переходы  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ ;  ${}^4I_{11/2}$  у ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  ${}^5D_0 - {}^7F_0$  у ионов  $\text{Eu}^{3+}$ ,  ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$  у ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  ${}^4F_{5/2} - {}^6H_{5/2}$  у ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Измерения проводились при температуре 4,2К со спектральным разрешением  $1 + 4\text{Å}$ .

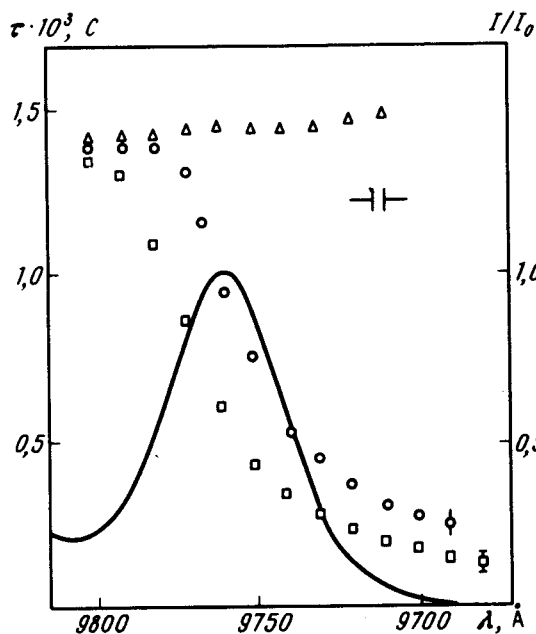


Рис. 1. Зависимости характерного времени распада люминесценции  $\tau$  от длины волны наблюдения  $\lambda_{\text{H}}$  для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в Ba-Nd-1а-метафосфатном стекле ( $\Delta$  - 0,2 вес.%  $\text{Yb}^{3+}$ ;  $\circ$  - 5 вес.%  $\text{Yb}^{3+}$ ;  $\square$  - 7 вес.%  $\text{Yb}^{3+}$ ) и коротковолновая часть спектра люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  при концентрации 0,2 вес.% (сплошная линия)

Во всех исследованных случаях при больших концентрациях РЗИ ( $> 1 + 3$  вес%) наблюдалось значительное сокращение характерных времен распада люминесценции  $\tau$  при уменьшении  $\lambda_{\text{H}}$  на коротковолновом крыле НУЛ (рис. 1). Одновременно кинетика распада изменялась от почти экспоненциальной на длинах волн, близких к максимуму НУЛ, до резко неэкспоненциальной при  $E - E_0 > (1 + 1,5)\Delta$ , где  $E_0$  и  $E$  - энергии соответствующие максимуму НУЛ и  $\lambda_{\text{H}}$ ,  $\Delta$  - полуширина НУЛ (рис. 2). Для переходов, у которых штарковская структура была хорошо разрешена (например, ионы  $\text{Yb}^{3+}$ ), на длинноволновом крыле НУЛ наблюдалось длительное разгорание люминесценции. В этом случае сильного перекрытия НУЛ, соответствующих переходам на соседние штарковские компоненты (например, ионы  $\text{Nd}^{3+}$  в стеклах), разгорания не отмечалось, кинетика распада была близка к экспоненциальной и слабо зависела от  $\lambda_{\text{H}}$  при  $\lambda_{\text{H}} > \lambda_0$ , где  $\lambda_0$  - длина волны, соответствующая максимуму НУЛ перехода между нижними штарковскими компонентами. Эффект возрастал с повышением концентрации РЗИ, а при малых концентрациях (0,1 + 0,3 вес%) или (и) повышенных температурах ( $kT \gg \Delta$ ) отсутствовал.

Спектры люминесценции, снятые с переменной задержкой регистрируемого сигнала относительно возбуждающего импульса в пределах  $4\tau_0$ , показали, что эффект сопровождается деформацией контура люминесценции и временным сдвигом коротковолнового края контура в сторону больших  $\lambda$ .

Совокупность перечисленных признаков позволяет однозначно заключить, что обнаруженный эффект является спектральным проявлением нерезонансного безызлучательного переноса энергии возбуждения по контуру НУЛ с рождением фонона, причем механизм переноса, по-видимому, одинаков для различных РЗИ и сильно отличающихся по химическому составу и структуре матриц<sup>1)</sup>.

Вероятность элементарного акта передачи энергии возбуждения между двумя примесными центрами (ПЦ) с разностью энергий перехода  $\epsilon$ , расположенных на расстоянии  $R$  в случае некогерентного взаимодействия можно представить в виде:  $W = C(\epsilon)/R^m$ , ( $m \geq 4$ ) [1]. Расчет, выполненный в рамках модели спектральных пакетов [7], показывает, что при условиях:  $\delta; kT \ll \Delta$ ,  $N[\tau_0 C(\Delta)]^{3/m-1} \gg 1$  и импульсном возбуждении интенсивность люминесценции селективно возбужденных ПЦ с энергией перехода  $E$  может быть описана выражением

$$I(E, t) = I(E, 0) \exp \left[ -t/\tau_0 - F(E)(t/\tau_0)^{3/m} \right], \quad (1)$$

где 
$$F(E) = \frac{4}{3} \pi \tau_0^{3/m} \Gamma(1 - 3/m) N \int_0^E g(E - \epsilon) [C(\epsilon)]^{3/m} d\epsilon \quad (2)$$

$\delta$  — однородная ширина линии,  $N$  — концентрация ПЦ,  $\tau_0$  — время внутривагетрового распада люминесценции ПЦ с энергией  $E$ ,  $\Gamma(X)$  — гамма-функция и  $g(E)$  — нормированная функция распределения ПЦ по энергиям переходов.

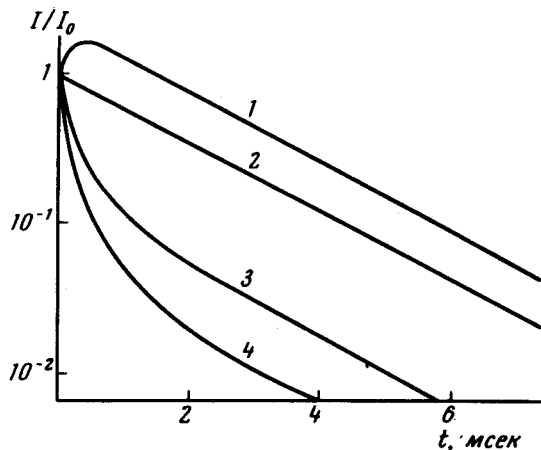


Рис. 2. Вид кинетики распада люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  в кристалле  $Na_5Nd_{(1-x)}Yb_x(MoO_4)_4$ :  $\lambda_H = 9780 \text{ \AA}$  (1);  $9750 \text{ \AA}$  (2);  $9728 \text{ \AA}$  (3);  $9724 \text{ \AA}$  (4)

В случае  $E - E_0 \gg \Delta$  выражения (1) и (2) справедливы и при широкополосном возбуждении, причем (2) упрощается

$$F(E) \cong 4,07 N \Gamma(1 - 3/m) [\tau_0 C(E - E_0)]^{3/m}. \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Интересно отметить, что в работе [6] наблюдалось вариации  $\tau$  в пределах НУЛ аналогичного характера для ионов  $UO_2^{2+}$  в полифосфорных кислотах при 77К.

Расчеты, проведенные на ЭВМ для  $g(E)$  в виде контура Гаусса показали, что (3) справедливо с точностью в несколько процентов уже при  $E - E_0 > 0,8\Delta$ . Таким образом, появляется возможность по наблюдаемым кривым распада люминесценции вычислять параметры взаимодействий  $m$  и  $C(\epsilon)$ .

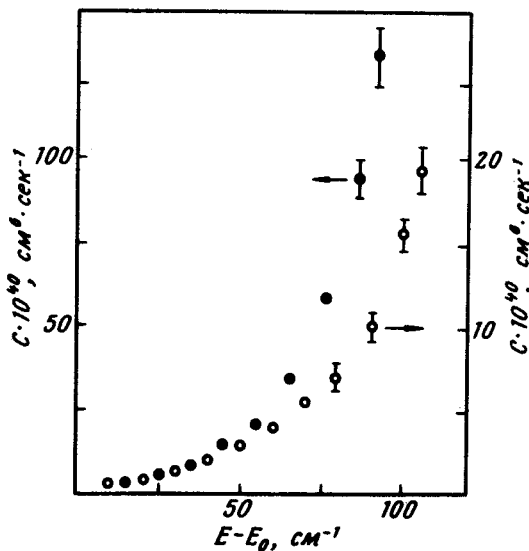


Рис. 3. Зависимости  $C(E - E_0)$  для ионов  $Nd^{3+}$  (●) и  $Yb^{3+}$  (○) в Ва - La-метафосфатном стекле

Указанные параметры были определены для РЗИ  $Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в фосфатном стекле путем аппроксимации экспериментальных кривых распада кривыми, рассчитанными на ЭВМ по формулам (1) и (3) при различных значениях  $m$  и  $C$ . Мультипольность взаимодействия для обоих случаев оказалась близкой: к  $m = 6$ , что соответствует диполь-дипольному взаимодействию ПЦ. Зависимости вероятности элементарного акта передачи от разности энергий переходов взаимодействующих ионов, определяемые параметром  $C(E - E_0)$ , представлены на рис. 3. Экспериментально такого рода зависимости получены, по-видимому, впервые. Данные для других РЗИ в различных матрицах, наряду с обсуждением механизма взаимодействия, будут опубликованы позднее.

В заключение отметим, что предложенный метод селективного наблюдения кинетики люминесценции коротковолнового крыла НУЛ может быть применен для исследования процессов нерезонансной передачи энергии между любыми ПЦ с НУЛ люминесценции, причем возможности метода дополнительно расширяются путем сочетания его с методом селективного лазерного возбуждения [8].

Авторы благодарят Е.Н.Вазарова и В.Б.Кравченко за интерес к работе и полезные обсуждения.

Институт радиотехники и электроники  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
12 декабря 1977 г.

### Литература

- [1] I.E.Lowther. Phys. Stat. Sol.(b) 77, 359, 1976.
- [2] T.Holstein, S.K.Lyo, R.Orbach. Phys. Rev. Lett., 36, 891, 1976.

- [3] И.А.Нагибарова, А.М.Шегеда. Оптика и спектроскопия, 30, 174, 1971.
- [4] А.А.Грубин, А.К.Пржевуский, Е.Д.Трифонов, А.С.Трошин. ФТТ, 18, 734, 1976.
- [5] В.Н.Козлов, В.Н.Шаповалов. Физика и химия стекла, 2, 2145, 1976.
- [6] Г.М.Гаевой, М.Е.Жаботинский. С.П.Краевский, Ю.П.Рудницкий.  
Г.В.Эллерт. Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 7, 82, 1971.
- [7] A.M.Portis. Phys. Rev., 91, 1071, 1953.
- [8] L.A.Riseberg. Phys. Rev. Lett., 28, 786, 1972.
-