

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ TR^{3+} ИОНОВ В КООПЕРАТИВНЫХ ЛЮМИНОФОРАХ

А.К. Казарян, Ю.П. Тимофеев, М.В. Фок

Измерен квантовый выход люминесценции при стоксовом и антистоксовом возбуждении (в области 0,5–1,5 мкм) ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в ряде поликристаллических матриц, используемых для преобразования ИК излучения в видимый свет. Обнаружено размножение элементарных возбуждений TR^{3+} ионов, обусловленное межзонной кроссрелаксацией, которая играет важную роль в ограничении выхода антистоксова свечения.

Эффективность прямого преобразования ИК излучения в видимый свет, обусловленного суммированием энергии возбуждения TR^{3+} ионов [1,2], в значительной мере определяет возможности практического использования этого явления (для визуализации полей излучения ИК лазеров [3], создания светодиодов видимого диапазона [2,4] и т.д.). В настоящее время установлено, что такое суммирование наиболее эффективно при последовательной сенсбилизации ионов Er^{3+} (излучающих в красной или зеленой области спектра) ионами Yb^{3+} , поглощающими возбуждающее ИК излучение (в области 0,9–1,0 мкм). Вместе с тем, несмотря на ряд исследований [1–7], важный вопрос об относительной роли различных каналов потерь энергии возбуждения в ограничении выхода антистоксова свечения в значительной степени остается открытым. В литературе отсутствуют данные о квантовом выходе фотолюминесценции тех же кристаллофосфоров при стоксовом возбуждении, знание которого позволяет получить сведения об основных каналах потерь энергии и при антистоксовом возбуждении.

Цель настоящей работы состояла в определении квантового выхода свечения при различных способах возбуждения ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в ряде поликристаллических матриц ($NaYF_4$, Y_2O_2S , La_2O_2S и $YOCl$), используемых для приготовления наиболее эффективных антистоксовых люминофоров. Измерения проводились в светотехнической сфере по усовершенствованной методике, которая ранее использовалась для определения квантового выхода фотолюминесценции лазерных кристаллов и стекол [8], а также растворов и красителей [9].

Таблица 1

Квантовый выход фотолюминесценции при разных способах возбуждения

Основа		$NaYF_4$		Y_2O_2S		La_2O_2S	$YOCl$
Квантовый выход	Концентрация C_{Yb} , %	0	20	0	10	8	20
	C_{Er} , %	3	3	6	6	6	3
Стоксово возбуждение	Зеленая полоса	0,14	0,08	0,09	0,05	0,10	0,02
	Красная полоса	0,05	0,02	0,06	0,03	0,08	0,05
	ИК и видимые полосы	1,60	1,70	1,70	1,80	1,70	1,30
Антистоксово возбуждение*	Зеленая полоса		$8,7 \cdot 10^{-3}$		$6,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
	Красная полоса		$6,1 \cdot 10^{-4}$		$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$

* $\lambda \approx 0,95$ мкм.

Образцы возбуждались несколькими способами: излучением светоизмерительной лампы накаливания (через светосильный монохроматор МДР-2), с помощью GaAs:Si диодов (типа АЛ 107-Б или АЛ 119-Б), излучающих в ближней ИК области (0,94–0,98 мкм), полупроводниковым GaAs лазером (0,91 мкм). В качестве фотоприемника в видимой области спектра использовался работающий в режиме счета фотонов ФЭУ-79, установленный после второго монохроматора, расположенного за выходным отверстием интегрирующей сферы. Для практически неселективной регистрации излучения в области 0,5–1,5 мкм применялись германиевые фотодиоды (типа ФД 5Г) с резонансным низкочастотным ($\nu \approx 19$ Гц) усилением фототока.

Основные результаты приведены в табл. 1. Для всех исследованных люминофоров квантовый выход видимого свечения при возбуждении в высокоэнергетичные состояния $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} (ответственные за антистоксово свечение при ИК возбуждении) значительно ниже единицы.

С другой стороны, интегральный квантовый выход (с учетом ИК излучения ионов Yb^{3+} и Er^{3+} в области 0,9–1,0 и 1,5–1,6 мкм) для тех же люминофоров и условий стоковского возбуждения существенно превышает единицу и в некоторых случаях приближается к 2. При этом выход видимого свечения уменьшается примерно в 2 раза, а интегральный выход несколько повышается при введении ионов Yb^{3+} в той концентрации, которая оптимальна для сенсбилизации антистоксова свечения.

Совокупность приведенных результатов позволяет сделать важный вывод об основном канале потерь энергии возбуждения при антистоксовом возбуждении. Таким каналом потерь является межзонная кроссрелаксация высоковозбужденных состояний ионов Er^{3+} , ответственных за зеленую ($^4S_{3/2}$, а также $^2H_{11/2}$) или красную ($^4F_{9/2}$) антистоксовую люминесценцию этих ионов. Действительно, в этом случае возникают два однократно возбужденных иона в состояниях $^4I_{13/2}$ и $^4I_{11/2}$ или $^2F_{5/2}$ соответственно для Er^{3+} и Yb^{3+} , которые могут люминесцировать в ИК области, и потому интегральный квантовый выход свечения может превышать единицу. Высокая (0,8 ÷ 0,9) эффективность ИК люминесценции в этих же люминофорах была подтверждена и независимыми опытами при их резонансном ИК возбуждении GaAs лазером.

Результаты измерений эффективности антистоксова свечения при плотности мощности ИК возбуждения 1 Вт/см^2 , достигаемой при нанесении кооперативных люминофоров на GaAs:Si диоды, приведены также в табл. 1. Они удовлетворительно согласуются с литературными данными [2,4,6], а также с приближенными расчетами кинетических ограничений квантового выхода антистоксова свечения, обусловленных взаимосвязью коэффициентов кооперирования и кроссрелаксации энергии возбуждения TR^{3+} ионов [10,11].

Таким образом, из проведенных экспериментов следует, что ни внутрицентровая многофононная релаксация [7], ни миграция возбуждения на тушащие примеси [12] или реабсорбция видимого свечения не играют особо важной роли в ограничении выхода антистоксова свечения в наилучших антистоксовых люминофорах. Помимо межзонной кроссрелаксации некоторые дополнительные потери могут вносить и внутрицентровые излучательные переходы (на состояния $^4I_{13/2}$ или $^4I_{11/2}$). Однако дополнительные опыты показали, что интенсивность соответствующей ИК люминесценции примерно совпадает с интенсивностью антистоксовой люминесценции, т.е. эти ограничения не столь существенны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 262 (1973).
2. Auzel F. Proc. IEEE, 61, 758 (1973).
3. Арапова Э. Я. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 9, 60 (1972).
4. Чукова Ю. П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. Советское радио, М., 1980.
5. Кушида Т. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, № 2, 273 (1973).
6. Арапова Э. Я. и др. Опт. и спектр., 32, 435 (1972).
7. Сергеев И. И., Кузнецова В. В. ЖПС, 27, 423 (1977).
8. Моргенштерн З. Л., Неуструев В. Б. Опт. и спектр., 32, 953 (1972).
9. Галанин М. Д. и др. Опт. и спектр., 53, 683 (1982).
10. Казарян А. К. и др. Труды ФИАН, 175, 5 (1986).
11. Тимофеев Ю. П., Казарян А. К. Изв. АН СССР, сер. физ., 49, № 10, 2005 (1985).
12. Seki Y., Furukawa Y. J. Appl. Phys., 10, 529 (1971).

Поступила в редакцию 11 июля 1986 г.