

НЕУПОРЯДОЧЕННЫЙ СТАТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ С УРОВНЯ ${}^4S_{3/2}$ ИОНА Er^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $Y_3Al_5O_{12}$ И $YAlO_3$ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРЕХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ Er^{3+}

В. И. Жеков, Т. М. Мурина, А. М. Прохоров, М. И. Студеникин,
Ш. Джеорджеску*, А. Лупей*, В. Лупей*

В работе получено выражение для временной и концентрационной зависимости интенсивности безызлучательного распада возбуждения на стадии неупорядоченного статического переноса энергии донора в коллективе акцепторов при элементарном взаимодействии донора с двумя акцепторами. Показано, что кинетика люминесценции с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$ на стадии неупорядоченного статического распада описывается выражением $N(t) = \exp(-\gamma t^{1/2})$, где концентрационная зависимость параметра γ имеет линейный характер при малой концентрации ионов Er^{3+} и квадратичный — при концентрациях Er^{3+} более 3-5%.

Исследованию процессов безызлучательного переноса энергии возбуждения донора в коллективе акцепторов, когда элементарный акт переноса возбуждения осуществляется при взаимодействии донора с одним ионом акцептора, как в упорядоченных, так и в неупорядоченных средах, посвящено большое количество работ [1—4]. В работе [5] рассматривается ситуация, когда акт элементарного переноса возбуждения донора происходит при взаимодействии донора с двумя ионами акцептора. В этом случае вероятность взаимодействия $W_{\text{даа}}$ можно представить в виде

$$W_{\text{даа}} \sim (R_1 R_2)^{-m},$$

где R_1 и R_2 — расстояния от донора до первого и второго акцепторов, m — мультипольность взаимодействия ($m = 6, 8, 10, \dots$). Вероятность же переноса возбуждения в коллективе акцепторов пропорциональна квадрату концентрации акцепторов.

Настоящая работа посвящена изучению временных и концентрационных зависимостей неупорядоченного статического переноса энергии возбуждения донора в коллективе акцепторов при элементарном взаимодействии донора с двумя ионами акцептора. Исследованы кинетики статического распада возбуждения с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$, активированных ионами Er^{3+} .

* Центральный институт физики, Бухарест, Румыния.

Безызлучательный статический перенос энергии возбуждения донора на акцептор, в целом описываемый выражением $P(t) = \ln(J_0/J) - t/t_0$ (J_0, J — интенсивности люминесценции в момент времени $t = 0$ и t ; t_0 — наблюдаемое время жизни), условно делят на две стадии /1—3/: на стадии упорядоченного статического распада $P(t) = -W_0 t$ (где скорость упорядоченного статического распада W_0 пропорциональна концентрации акцепторов); на стадии неупорядоченного статического распада $P(t) = -\gamma t^{3/m}$ (где параметр γ пропорционален концентрации акцепторов). При диполь-дипольном взаимодействии ($m = 6$) $P(t) = -\gamma t^{1/2}$.

В /6/ экспериментально показано, что кривая упорядоченного статического распада возбуждения с уровня $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} при передаче энергии возбуждения донора двум акцепторам линейна по времени ($P(t) = -W_0^* t$), а скорость передачи энергии возбуждения W_0^* пропорциональна квадрату концентрации ионов Er^{3+} .

Рассмотрим теоретически временную и концентрационную зависимость кинетики неупорядоченного статического распада возбуждения при взаимодействии донора с двумя акцепторами. С этой целью воспользуемся приближением "черных сфер", рассмотренным в /2/.

Под "черной сферой" понимается такой объем вокруг донора $Q(t)$, в котором возбуждение донора в момент времени t тушится с вероятностью, равной 1 ($W(R)t = 1$). При парном взаимодействии донора с одним акцептором в объем "черной сферы" должен попасть хотя бы один акцептор (с вероятностью $Q(t)/V$, где V — объем кристалла), на который передается энергия возбуждения донора. При взаимодействии донора с двумя акцепторами в объем "черной сферы" должны попасть два акцептора (эта вероятность равна $[Q(t)/V]^2$). Следовательно, вероятность того, что два акцептора не попадут в объем "черной сферы", равна $(1 - [Q(t)/V]^2)$. Для N акцепторов, находящихся в объеме V , вероятность не попасть в объем $Q(t)$ сразу двум акцепторам равна: $(1 - [Q(t)/V]^2)^{N(N-1)/2}$. Таким образом, вероятность уцелеть возбуждению донора равна:

$$N(t) = \lim_{N, V \rightarrow \infty} (1 - [Q(t)/V]^2)^{N(N-1)/2} = \exp(- (1/2)Q(t)^2 (N/V)^2) = \exp(- (1/2)Q(t)^2 c^2), \quad (1)$$

где $c = N/V$ — относительная концентрация акцепторов в кристалле.

По аналогии с парным взаимодействием, когда $W_{da} = C_{da}/R^m$, будем считать, что вероятность тушения возбуждения донора двумя акцепторами, расположенными на расстояниях R_1 и R_2 от донора, равна

$$W_{\text{daa}} = C_{\text{daa}} / (R_1^m R_2^m), \quad (2)$$

где C_{daa} — микропараметр взаимодействия донора с двумя акцепторами. При диполь-дипольном взаимодействии ($m = 6$) $W_{\text{daa}} = C_{\text{daa}} / (R_1^6 R_2^6)$. Напомним, что из определения "черной сферы" вероятность тушения возбуждения донора в момент времени t в объеме "черной сферы" равна 1, т.е.

$$W_{\text{daa}}(R^*)t = 1. \quad (3)$$

В данном случае под R^* понимается большее из двух расстояний от донора до первого или второго акцептора ($R^* = \max(R_i, R_j)$, где $i, j = 1, 2$). Исходя из (2) и (3), можно найти радиус "черной сферы": $R^* = (C_{\text{daa}} t)^{1/(2m)}$. Для диполь-дипольного взаимодействия донора с акцепторами ($m = 6$) $R^* = (C_{\text{daa}} t)^{1/12}$. Подставив полученное значение для радиуса R^* в выражение для объема "черной сферы" $Q(t) = 4/3\pi(R^*)^3$, находим, что в момент времени t

$$Q(t) = (4/3)\pi(C_{\text{daa}} t)^{3/(2m)}, \quad (4)$$

соответственно, для диполь-дипольного взаимодействия

$$Q(t) = (4/3)\pi(C_{\text{daa}} t)^{1/4}.$$

Подставляя (4) в (1), получим:

$$N(t) = \exp[-(8/9)\pi^2(C_{\text{daa}} t)^{3/m}c^2]. \quad (5)$$

При диполь-дипольном взаимодействии донора с двумя акцепторами

$$N(t) = \exp(-\gamma^* t^{1/2}), \quad (6)$$

где $\gamma^* \sim c^2$.

Из (6) следует, что временная зависимость неупорядоченного статического переноса возбуждения донора в коллективе акцепторов, когда донор взаимодействует с двумя акцепторами,

аналогична зависимости на стадии неупорядоченного распада при парном взаимодействии донора с акцептором. Отличие наблюдается только в концентрационной зависимости параметров γ и γ^* , и только по ней можно отделить друг от друга указанные выше механизмы элементарного взаимодействия донора с акцепторами.

В работах /6—9/ исследовалась концентрационная зависимость тушения люминесценции с уровня $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах, и было показано, что экспериментальные зависимости интенсивности люминесценции не описываются в рамках обычных моделей взаимодействия донора с одним акцептором. На стадии упорядоченного статического распада /6/ при концентрациях ионов Er^{3+} более 5% наблюдается квадратичная зависимость макропараметра упорядоченного статического распада W_0 от концентрации активатора в кристаллах $(Y Er)_3Al_5O_{12}$ и $(Y Er)AlO_3$. Это соответствует модели взаимодействия донора с двумя акцепторами.

В настоящей работе приведено экспериментальное исследование стадии неупорядоченного статического распада возбуждения с уровня $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $(Y Er)_3Al_5O_{12}$ и $(Y Er)AlO_3$.

Измерения проводились при температуре 300 К и при концентрациях ионов Er^{3+} 0,5 — 15%. Возбуждение кристаллов осуществлялось второй гармоникой YAG-Nd³⁺-лазера ($\lambda = 0,53$ мкм, $\tau = 15$ нс). Сигнал люминесценции выделялся монохроматором МДР-23, регистрировался фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62 и через АЦП осциллографа С9-8 и интерфейс IEEE-488 обрабатывался компьютером "Правец-16". Усреднение проводилось по 250 измерениям. Разрешающая способность приемно-регистрирующей аппаратуры составляла около 70 нс.

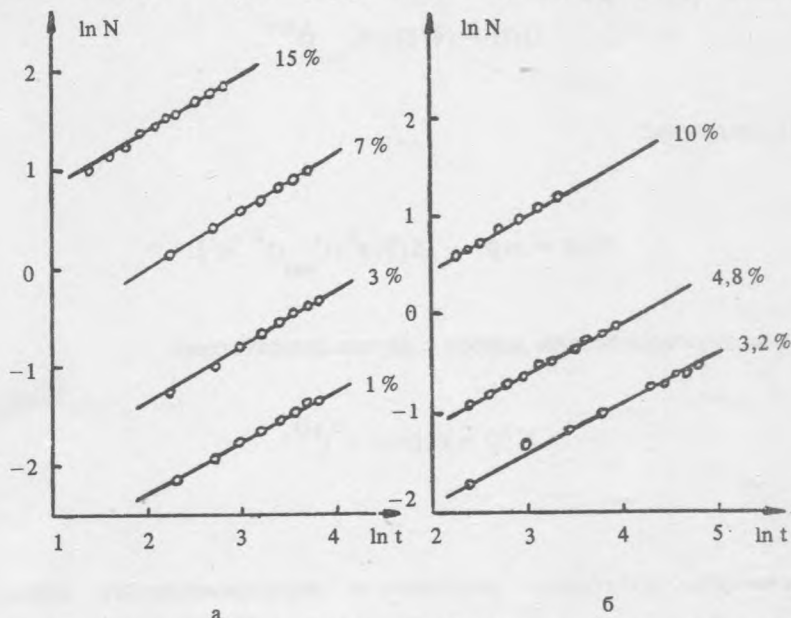


Рис. 1. Экспериментальные зависимости от времени интенсивности люминесценции на стадии неупорядоченного статического распада возбуждения с уровня $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ (а) и $YAlO_3$ (б) при различных концентрациях ионов Er^{3+} .

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости интенсивности N люминесценции на стадии неупорядоченного статического распада возбуждения уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12} - Er^{3+}$ и $YAlO_3 - Er^{3+}$ от времени в логарифмических координатах. Видно, что для всех приведенных концентраций наклон кривых равен 0,5, что соответствует диполь-дипольному характеру взаимодействия между ионами Er^{3+} , и мультипольность взаимодействия не меняется при повышении концентрации ионов активатора.

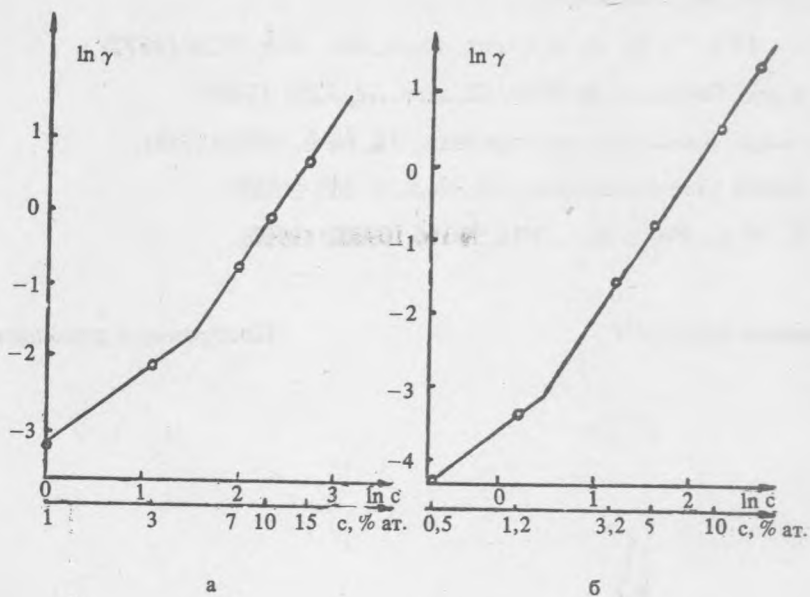


Рис. 2. Концентрационная зависимость макропараметра γ неупорядоченного статического распада возбуждения с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ (а) и $YAlO_3$ (б).

На рис. 2 приведена концентрационная зависимость параметра γ в логарифмических координатах. При малой концентрации активатора (до 1%) наблюдается линейная зависимость параметра γ от концентрации Er^{3+} , что соответствует парному механизму передачи возбуждения донора к акцептору. При более высоких концентрациях наклон кривой приближается к 2. Это означает, что при концентрациях ионов Er^{3+} более 3% передача энергии возбуждения донора осуществляется с участием двух ионов акцептора.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты по временной и концентрационной зависимости интенсивности люминесценции с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$ могут быть описаны теоретически формулой (5).

Авторы выражают благодарность А. И. Бурштейну за полезные замечания при обсуждении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербakov И. А. Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук, М., ИОФАН СССР (1980).
2. Бурштейн А. И. УФН, 143, № 4, 553 (1984); Автометрия, № 5, 65; № 6, 72 (1978).
3. Алимов О. К. и др. Труды ИОФАН, 9 (1987).
4. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., Наука, 1978.
5. Fong F. K., Destler J. D. J. of Chem. Phys., 56, № 6, 2875 (1972).
6. Жеков В. И. и др. Письма в ЖЭТФ, 52, вып. 12, 1251 (1990).
7. Басиев Т. Т. и др. Квантовая электроника, 15, № 9, 1800 (1988).
8. Ursu I. et al. Optics Communications, 72, № 3, 4, 209 (1989).
9. Georgesku S. et al. Phys. Rev., B41, № 16, 10932 (1990).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 12 июля 1991 г.