

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИСТОКСОВОЙ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ RE^{3+}

А. К. Казарян, Ю. П. Тимофеев, М. В. Фок

УДК 535.373

С учетом попарной взаимосвязи вероятностей генерации и аннигиляции элементарных возбуждений ионов TR^{3+} установлены кинетические ограничения эффективности антистоксова преобразования ИК излучения в видимый свет. Выяснена роль сенсбилизатора в повышении эффективности такого свечения.

Среди механизмов преобразования ИК излучения в видимый свет посредством суммирования энергии возбуждения ионов RE^{3+} наиболее эффективна последовательная сенсбилизация /1,2/. Квантовый выход такого свечения зависит от целого ряда параметров рабочих ионов и кристаллической основы, которые известны недостаточно точно. Поэтому приводимые в литературе оценки эффективности антистоксовых люминофоров различаются до нескольких порядков /3 - 5/. Покажем, что учет попарной взаимосвязи вероятностей генерации и аннигиляции элементарных возбуждений ионов RE^{3+} накладывают кинетические ограничения на эффективность такого преобразования, имеющего ряд практических применений.

Рассмотрим модель антистоксовых люминофоров с тремя уровнями излучающих ионов, предполагая, что: а) вероятность миграции энергии по однократно возбужденным состояниям значительно выше вероятности внутрицентровых переходов, б) разброс параметров внутри ансамблей ионов активатора (А) и сенсбилизатора (S) не существен. В рамках этих условий, обычно выполняемых для антистоксовых люминофоров /6,7/, легко записать систему трех стационарных кинетических уравнений для концент-

раций возбужденных ионов /2/. Подставляя в эти уравнения искомую величину выхода антистоксова свечения η , удается прийти к выражениям вида:

$$\eta\varphi(\eta) = DI/I_0, \quad (I)$$

где $\varphi(\eta) \rightarrow 1$ при малых значениях интенсивности возбуждения ($I \rightarrow 0$) и ограничивает предельные значения η для высоких I ; I_0 - интенсивность возбуждения, соответствующая насыщению поглощения ИК излучения в отсутствие процессов кооперирования энергии; D - комбинированный параметр рабочих ионов, величину которого мы далее оценим.

В отсутствие ионов сенсibilизатора имеем:

$$I_0 = (\sigma_A \tau_A)^{-1}; \quad D = D_A = \bar{P}_A \tau_A C_A^* \tau_2 [\tau_2^2 (1 + \bar{P}_A \tau_2 C_A^*)]^{-1};$$

$$\varphi(\eta) = [1 - \eta(2 + \gamma_2 \tau_2^2)]^{-2};$$

$$C_A^* = C_A \{1 + (I/I_0) [1 - \eta(2 + \gamma_2 \tau_2^2 - \tau_2^2/\tau_A)]\}^{-1},$$

где σ_A - эффективное сечение поглощения ИК излучения; τ_A ; τ_2 - времена жизни однократно и двукратно возбужденных состояний по отношению к внутрицентровым переходам; τ_2^* - излучательное время жизни двукратно возбужденного состояния; γ_2 - вероятность его многофононной релаксации; \bar{P}_A и \bar{P}_A^* - коэффициенты кооперирования и межзонной кроссрелаксации энергии возбуждения ($\text{см}^3 \text{с}^{-1}$); C_A и C_A^* - концентрации ионов активатора, полная и в основном состоянии.

В силу известных соотношений между коэффициентами Эйнштейна $(I_0^{-1})_{\text{max}} = \sigma_A \tau_A^* = \lambda^2 (8\pi h^2 \Delta\nu_{\text{ef}})^{-1}$, где λ - длина волны излучения, $\Delta\nu_{\text{ef}}$ - эффективная спектральная ширина перехода, n - показатель преломления. Подстановка типичных значений $\lambda = 0,97 \text{ мкм}$, $\Delta\nu_{\text{ef}} = 6 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ (200 см^{-1}), $n = 1,7$ дает $I_0 = 5 \cdot 10^{22} \text{ квант} \cdot \text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$. Эта величина существенно отличается от литературных данных по σ и τ антистоксовых люминофоров /2,4/, но удовлетворительно согласуется с данными по лазерным

кристаллам и стеклам, активизированным ионами Tr^{3+} /9/ ж).

При больших концентрациях C_A , используемых в антистоксовых люминофорах, обычно велика (по сравнению с τ^{-1}) вероятность не только кооперации, но вероятность межзонной кроссрелаксации, так что предельные значения D_A вообще не зависят от C_A^* :

$$\lim D_A = \bar{P}_A \tau_A / \bar{P}_A \tau_2^*$$

С учетом оценки величины I_0 для $D \ll 1$, получим $\eta \leq 1 \cdot 10^{-4}$ при обычно используемых в опытах по определению η мощностях возбуждения $I \approx 1 \text{ Вт/см}^2$, что согласуется с некоторыми расчетами /4/. С другой стороны многие, в том числе и наши эксперименты /5/ дают (например, для YOSl:Yb; Er) $\eta \approx 10^{-2}$, т.е. можно считать, что $D \gg 1$. Элементарные оценки D_A , исходящие из того, что $\tau_A / \tau_2^* \approx (\lambda_1 / \lambda_2)^2 \approx 10$ (в согласии с экспериментами для Er^{3+}), а $\bar{P}_A = \bar{P}_A^*$ (для резонансных переходов) дают $D \approx 10$, что и соответствует максимальным значениям $\eta \approx 10^{-3}$ при $I = 1 \text{ Вт/см}^2$ в люминофорах без сенсibilизатора.

В чем же заключается роль сенсibilизатора в антистоксовых люминофорах, введение которого приводит к увеличению η примерно на два порядка? Решение уравнений для системы с сенсibilизатором (но в отсутствие насыщения, не существенного для $D \gg 1$) дает в условиях сильного некогерентного взаимодействия /7/ ионов A и S :

$$D = D_S = \frac{[\bar{P}_S \bar{P}_{01} C_A / \bar{P}_{10} C_S + \bar{P}_A (\bar{P}_{01} C_A / \bar{P}_{10} C_S)^2] \tau_S (C_S + C_A \sigma_A / \sigma_S) \tau_2 / \tau_2^*}{(1 + \bar{P}_{01} C_A \tau_S / \bar{P}_{10} C_S \tau_A)^2 [1 + (\bar{P}_S C_S + \bar{P}_A C_A) \tau_2]}$$

где \bar{P}_{01} и \bar{P}_{10} - коэффициенты переноса однократного возбуждения от S к A и обратно; \bar{P}_S и \bar{P}_A - коэффициенты кооперирования и кроссрелаксации с участием S ; τ_S и σ_S - время жизни возбужденного состояния и эффективное сечение поглощения для сенсibilизатора, удовлетворяющие вышеприведенному соотношению. В общем

ж) Учет штарковской структуры приводит к более сложному выражению для I_0 , что однако качественно не изменяет результатов оценок.

случае оценить выигрыш (или проигрыш) от введения другого сорта ионов сложно. Однако полагая в соответствии с опытом $\eta_S \gg \eta_A$, $\sigma_{S^+} \gg \sigma_{A^+}$, получим $\eta_S/\eta_A = D_S/D_A \ll \bar{P}_S \bar{P}_A / \bar{P}_A \bar{P}_S$. Таким образом, роль сенсibilизатора в антистоксовых люминофорах объясняется не увеличением эффективного сечения поглощения (ибо во столько же раз падает τ), а повышением отношения коэффициентов кооперирования и межзонной кроссрелаксации дважды возбужденных состояний. Последнее возможно только при отсутствии точного резонанса энергии данных переходов, причем для увеличения η соответствующая разница энергий ΔE должна покрываться путем испускания фононов при кооперировании и наоборот, поглощения фононов при кроссрелаксации. Примечательно, что по теории Миякавы - Декстера [9] отношение вероятностей таких процессов есть просто $\exp(\Delta E/kT)$ (kT - тепловая энергия) и не зависит от других параметров люминофора. Величина ΔE не может быть более $1500 - 2000 \text{ см}^{-1}$ (для $T = 300 \text{ K}$), поскольку тогда станет слишком мала величина $\bar{P}_S \tau_S \sigma_S$ и даже при полном замещении ионов основы ионами сенсibilизатора не удастся достичь предельных значений D . Значения ΔE ограничены (примерно, в тех же пределах) и для четырехуровневой модели излучающих ионов, так как иначе многофононная релаксация из состояния, ответственного за суммирование энергии в излучающее состояние, будет происходить с меньшей вероятностью, чем межзонная кроссрелаксация энергии.

Таким образом, проведенные оценки показали, что предельные значения D составляют не более $10^3 - 10^4$, т.е. всего лишь на порядок выше значений D , получаемых из опытов по определению η для лучших современных антистоксовых люминофоров.

Поступила в редакцию
3 ноября 1982 г.

Л и т е р а т у р а

1. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 262 (1973).
2. F. Auzel, Proc. IEEE, 61, 758 (1973).
3. Ю. П. Чукова, Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения, "Энергия", М., 1980 г.
4. И. И. Сергеев, В. В. Кузнецова, ЖФ, 27, 423 (1977).
5. Э. Я. Арапова и др., ЖПС, 29, 876 (1978).

6. О. М. Лянко, В. С. Хоменко, В. В. Кузнецова, Изв. АН БССР, 8, 123 (1979).
7. А. А. Глушко и др., ЖЭТФ, 79, 195 (1980).
8. А. А. Каминский, Лазерные кристаллы, "Наука", М., 1975 г.
9. Т. Miyakawa, D. Dexter, Phys. Rev., B1, 2961 (1970).