

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ КУМУЛЯЦИИ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ $\text{BaF}_2\text{—Er}$

В. В. Овсянкин

В работах [1-3] было показано, что в кристаллах, активированных ионами Erbия, возбуждение излучательных состояний $^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} может быть осуществлено посредством кумуляции энергии возбуждения двух взаимодействующих ионов, находящихся в состояниях $^4I_{11/2}$.

Процесс кумуляции энергии уровней $^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} , схематически показанный на рис. 1, феноменологически может быть описан системой трех дифференциальных уравнений [2]

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} &= -B_{01}\rho_{01}n_0 + n_1\tau_1^{-1} + n_2\tau_2^{-1} + \alpha n_1^2, \\ \frac{dn_1}{dt} &= B_{01}\rho_{01}n_0 - n_1\tau_1^{-1} - 2\alpha n_1^2, \\ \frac{dn_2}{dt} &= \alpha n_1^2 - n_2\tau_2^{-1}, \\ n_0 + n_1 + n_2 &= N = \text{const}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где n_i — населенности i -го уровня, τ_i — время жизни i -го уровня, B_{01} — коэффициент Эйнштейна для перехода 0—1, ρ_{01} — спектральная плотность излучения на частоте 0—1 и α — феноменологическая константа бимолекулярного взаимодействия.

Решая эту систему для стационарных условий возбуждения, получим для интенсивности зеленого свечения, соответствующего переходу $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (кооперативная люминесценция),

$$I_{540} = \begin{cases} \alpha B_{01}^2 \rho_{01}^2 n_0^2 \tau_1^{-2}, & \text{если } 2\alpha n_1 \ll \tau_1^{-1}, \\ \frac{1}{2} B_{01} \rho_{01} n_0, & \text{если } 2\alpha n_1 \gg \tau_1^{-1}. \end{cases}$$

Таким образом, интенсивность кооперативной люминесценции квадратично зависит от интенсивности возбуждающего света в том случае, если скорость кумуляции энергии меньше скорости спонтанной дезактивации промежуточного состояния $^4I_{11/2}$, и линейно зависит от интенсивности возбуждения, если скорость кумуляции энергии больше скорости спонтанной дезактивации этого состояния.

Начальная скорость затухания кооперативной люминесценции $\left. \frac{dI}{dt} \right|_{t=0}$ в предположении, что $\tau_2 \ll \tau_1$ и $n_1\alpha$, равна

$$\left. \frac{dI}{dt} \right|_{t=0} = \begin{cases} -\frac{2}{\tau_1} & \text{при } 2n_1\alpha \ll \tau_1^{-1}, \\ -\frac{4}{\tau_1} & \text{при } 2n_1\alpha = \tau_1^{-1}, \\ -4\alpha n_1 & \text{при } 2n_1\alpha \gg \tau_1^{-1}. \end{cases}$$

Таким образом, изучение зависимости интенсивности и кинетики начального затухания кооперативной люминесценции от интенсивности возбуждающего света позволяет определить значение феноменологической константы α , характеризующей эффективность кумуляции энергии, и сравнить ее с теоретическим значением, полученным при предположении о том или ином микромеханизме взаимодействия, приводящего к кумуляции энергии возбуждения.

Эксперимент проводился с кристаллами BaF_2 —6 мол. % Er^{3+} . В качестве источника возбуждения использовалась лампа ДКСШ-200 в импульсном режиме. Излучение лампы пропусклось через светофильтр с коротковолновой границей пропускания при 900 нм. П-образный электрический импульс длительностью ≈ 0.1 сек., с фронтами короче 10^{-4} сек. и амплитудным значением напряжения 110 в, формировался с помощью управляемых диодов ВКДУ-150 и подавался на лампу, горящую в нег рыв-

ном режиме при токе 3 а. Измерения начального излучения производились на осциллографе с запоминанием С-1-29 с использованным размером 50 мксек./см.

На рис. 2 в линейных и логарифмических координатах показана экспериментальная зависимость интенсивности кооперативной люминесценции от интенсивности возбуждения, снятая при температуре кристалла 77° К. Задача определения феноменологической константы сводится к отысканию значения плотности возбуждения ρ_{01} , соответствующего равновероятному протеканию процессов кумуляции энергии и спонтанного распада промежуточных состояний. Действительно, несложное преобразование уравнений (1) дает $\rho_{01} = (\alpha_0 \rho_{01} \tau)^{-1}$. Последнее без труда находится из экспериментальной кривой и соответствует тому значению интенсивности возбуждающего излучения, при котором ордината экспериментальной кривой равна половине ординаты до прямой, проведенной из начала координат и параллельной линейному участку экспериментальной зависимости. Найденное таким образом значение α равно $(7 \pm 3) \cdot 10^{-15}$ см³/сек., что соответствует в предположении о двухчастичном взаимо-

действии скорости кумуляции $W(R_0) = 2\alpha n_1^0 = \frac{4 |V(R_0)|^2}{\hbar^2} \frac{1}{\gamma} = \tau_1^{-1} = 70$ сек.⁻¹, где

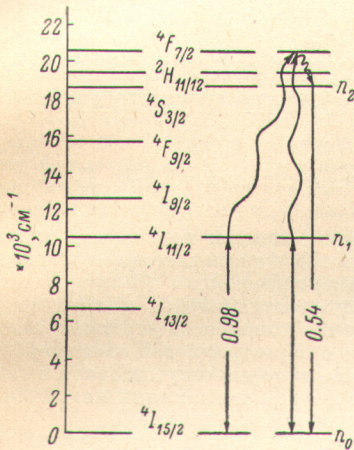


Рис. 1. Схема кумуляции энергии возбуждения уровней $4I_{11/2}$ иона Er^{3+} .

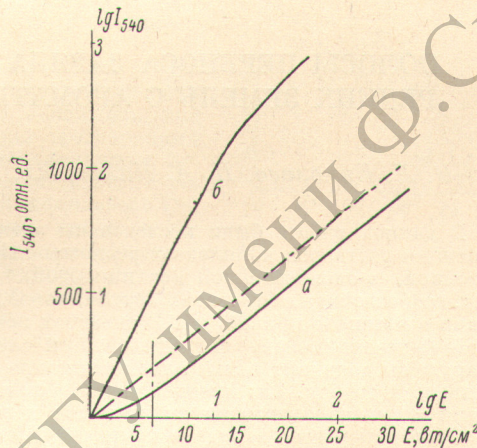


Рис. 2. Зависимость интенсивности кооперативной люминесценции от интенсивности возбуждения в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах.

$V(R_0)$ — матричный элемент взаимодействия между частицами, находящимися на расстоянии R_0 , а γ — скорость перехода из резонирующих состояний ($4F_{7/2}$) на излучательный уровень ($4S_{3/2}$). Приведенные ниже значения обратной скорости затухания

$\left(\frac{dI}{dt}\right)^{-1} \Big|_{t=0}$ хорошо согласуются с теоретическими при значении феноменологической константы $\alpha = 7 \cdot 10^{-15}$ см³/сек. и еще раз подтверждают справедливость предложенной модели процесса кумуляции энергии.

$$\left(\frac{dI}{dt}\right)^{-1} \Big|_{t=0} = \begin{cases} 7 \cdot 10^{-3} \text{ сек.} & \text{при } \rho_{01} = 0.2\rho_{01}^0, \\ 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ сек.} & \text{при } \rho_{01} = \rho_{01}^0, \\ 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ сек.} & \text{при } \rho_{01} = 5\rho_{01}^0. \end{cases}$$

Из приведенной выше зависимости (рис. 2) видно, что при интенсивности возбуждения $\approx 10^{20}$ квант/см² · сек. в спектральном интервале от 900 до 1000 нм и соответствующей этой интенсивности концентрации промежуточных состояний $\approx 10^{16}$ см⁻³ кривая практически линейна, что соответствует реализации при этих интенсивностях почти идеального (с точностью до квантового выхода перехода $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$) конвертора инфракрасного излучения в видимое с квантовой эффективностью $\sim \frac{1}{2}$ и энергетической эффективностью, определяемой соотношением

$$\frac{\hbar\nu_{20}}{2\hbar\nu_{01}}, \text{ близкой к единице } (\sim 0.9).$$

Автор выражает благодарность П. П. Феофилову за интерес к этой работе и обсуждение вышеизложенных результатов.

Литература

- [1] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. ЖЭТФ, Письма в Редакцию, 3, 494, 1966.
 [2] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Сб. «Нелинейная оптика». Изд. «Наука», Новосибирск, 1968, стр. 293.
 [3] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Ж. прикл. спект., 7, 498, 1967; P. P. Feofilov, V. V. Ovsyankin. Appl. Opt., 6, 1828, 1967.

Поступило в Редакцию 7 июля 1969 г.

УДК 535.34+535.37

ПОЛОСЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОМПЛЕКСАХ ИОНОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

В. Л. Ермолаев, Н. А. Казанская, А. А. Петров и Ю. И. Херузе

В данной работе были исследованы электронные спектры поглощения и люминесценция растворов комплексов редкоземельных ионов с ароматическими кислотами: бензойной, *o*-оксибензойной (салициловой), 2,4-диоксибензойной (β -резорциловой), *o*-метоксибензойной, фталевой, антралиновой, диметилантралиновой и другими кислотами в метаноле при 293° К. В спектрах поглощения комплексов европия с салициловой, β -резорциловой, антралиновой и самария с β -резорциловой кислотой были обнаружены дополнительные длинноволновые полосы, которые отсутствовали в тех же комплексах тербия. Мы предположили, что новые полосы поглощения являются полосами переноса электрона от лигандов к редкоземельному иону.

Полосы переноса заряда в комплексах лантаноидов в отличие от металлов переходной группы встречаются редко [1]. Отличительными признаками полос переноса заряда являются [1, 2]: 1) уменьшение частоты полос в ряду $Eu < Yb < Sm < Tm$ в соответствии с изменением потенциала восстановления $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{2+}$ ($Eu - 0.43$; $Yb - 1.15$; $Sm - 1.55$) [3, 2]; 2) сравнительно большая полуширина — около $2 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3$ cm^{-1} в отличие от переходов $4f-5d$ ($1 \cdot 10^3$ cm^{-1}); 3) большее, чем в случае переходов, $f-f$ и $4f-5d$ смещение полос при замене лигандов.

На рисунке приведены спектры поглощения комплексов Eu , Yb , Sm , Tb с β -резорциловой (а); с салициловой (б); с антралиновой (в) кислотами в растворе метанола. Приготовление комплексов описано в работе [4], кроме того, салицилаты и бензоаты получались по методике, предложенной Ермоленко для салицилатов редких земель [3]. В подписи к рисунку в каждом случае указаны отношения: металл : лиганд : метилат натрия в растворе. Для сравнения на рисунке приведены спектры поглощения кислот и натриевых солей. Как видно из рисунка, при комплексообразовании происходит небольшое смещение, расширение полос поглощения лигандов и возникновение новых полос: коротковолновой более интенсивной (не интерпретирована) и длинноволновой (по нашему предположению полоса переноса заряда, за исключением антралиновой кислоты, где заметна только одна полоса переноса заряда. Полосы первого типа (коротковолновые) были обнаружены нами ранее [4] в комплексах тербия почти со всеми кислотами — бензойной, *o*-метоксибензойной, *n*-оксибензойной и др. Эти полосы зависят от замещающих групп в молекуле лиганда и не зависят от природы редкоземельного иона. Их появление, по-видимому, обусловлено существенным изменением π -электронной системы лигандов при комплексообразовании. Таким возмущающим фактором может быть возникновение ковалентной связи в комплексе с участием π -электронов [5]. Наиболее интересными являются длинноволновые полосы, полуширина их превышает 4000 cm^{-1} , интенсивность $\epsilon_{\text{мол. десерт.}} = 10 \div 70$. Эти полосы обнаружены только в комплексах с лигандами, содержащими сильноую электронодонорную группу, способную к координации в орто-положении к карбоксильной группе. Полосы отсутствуют в комплексах с мета- и пара-изомерами окси- и аминокислот, а также в комплексах с *o*-метоксибензойной и фталевой кислотами. Очевидно, появление полос связано с образованием в комплексе хелатного кольца.

Длинноволновые полосы не могут быть обусловлены эффектом растворения, так как заметная желтая окраска наблюдается, например, в твердом салицилате европия и отсутствует в салицилате тербия. На примере спектров поглощения комплексов с β -резорциловой кислотой можно проследить коротковолновое смещение полос в ряду Eu , Yb , Sm . Поскольку полуширина полосы переноса заряда практически не зависит