

Преобразование энергии электронного возбуждения в кристалле $\text{Cs}_4\text{Eu}_2\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$

Н. А. АЛЕШКЕВИЧ, И. В. БАРСУКОВ, В. В. СЫТЬКО

В последние 30 лет большое внимание уделяется исследованию оптических материалов на основе соединений, содержащих одновременно ионы уранила UO_2^{2+} и трехвалентных редкоземельных элементов Ln^{3+} . Преимущественный $U5f$ - характер нижних возбужденных (донорных) состояний ураниловых комплексов и f - природа акцепторных состояний Ln^{3+} создает предпосылки для эффективного переноса энергии электронного возбуждения от UO_2^{2+} к Ln^{3+} . Наличие сильного поглощения в спектральном диапазоне более 20000 см^{-1} , обусловленного главным образом электронными переходами в ураниловых комплексах, и узкополосной люминесценции ионов Ln^{3+} в области максимальной чувствительности фотодиодных структур позволяет рассматривать данные материалы в качестве перспективных оптических (люминесцентных) трансформаторов для различных оптоэлектронных устройств. Особый интерес представляют материалы с высокой концентрацией активных ионов, какими являются самоактивированные UO_2^{2+} и Ln^{3+} кристаллы. В настоящей работе исследуются процессы преобразования энергии оптического возбуждения в кристалле $\text{Cs}_4\text{Eu}_2\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, в том числе при больших плотностях мощности возбуждения.

Кристаллы $\text{Cs}_4\text{Eu}_2\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ были получены методом твердофазного синтеза. Начальная стехиометрия задавалась точным соотношением металлов в реакционной смеси. В качестве исходных компонент использовались Eu_2O_3 , UO_3 , Cs_3PO_4 и $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при избытке пятиоксида фосфора или фосфата аммония в качестве плавня. Кристаллы образуются в диапазоне температур $810 \div 830 \text{ К}$. Они представляют собой микрокристаллы тетрагонально-призматического габитуса размерами до 2 мм, занимающими до 30% объема реакционной смеси. Формирование структуры кристаллов происходит в течение $75 \div 80$ часов, что связано как с энтропийными затруднениями формирования сложных кристаллических каркасов, так и с малыми константами диффузии.

Специфика свойств европийуранилпирофосфата цезия $\text{Cs}_4\text{Eu}_2\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ обусловлена наличием двух комплексобразователей – UO_2^{2+} и Eu^{3+} [1-3]. Он представляет собой систему со смешанным кристаллическим каркасом и характеризуется цепочечными структурными мотивами. Как следует из результатов спектрально-структурного анализа, ионы Eu^{3+} находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, представляющих собой безинверсионное локальное поле с ромбическим искажением. Спектральные и люминесцентные свойства данного кристалла также определяются наличием двух типов хромофоров – ураниловых и европиевых комплексов и переносом энергии возбуждения между ними (спектры поглощения, возбуждения в линиях люминесценции Eu^{3+} и люминесценции $\text{Cs}_4\text{Eu}_2\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ показаны на рис. 1). В отличие от несодержащего Eu^{3+} аналога – кристалла $\text{Cs}_2\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, он характеризуется очень низкими значениями квантового выхода люминесценции UO_2^{2+} , в то время как квантовый выход люминесценции Eu^{3+} в $\text{Cs}_4\text{Eu}_2\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ близок к единице. Перенос энергии электронного возбуждения $*\text{UO}_2^{2+} + \text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + *\text{Ln}^{3+}$ происходит по обменно-резонансному механизму [2, 3].

Затухание люминесценции как UO_2^{2+} , так и Ln^{3+} экспоненциально, что является достаточно редким случаем для доноров в системах с переносом энергии электронного возбуждения, однако, учитывая концентрацию как доноров, так и акцепторов в рассматриваемых материалах, такое поведение кинетики люминесценции вполне объяснимо.

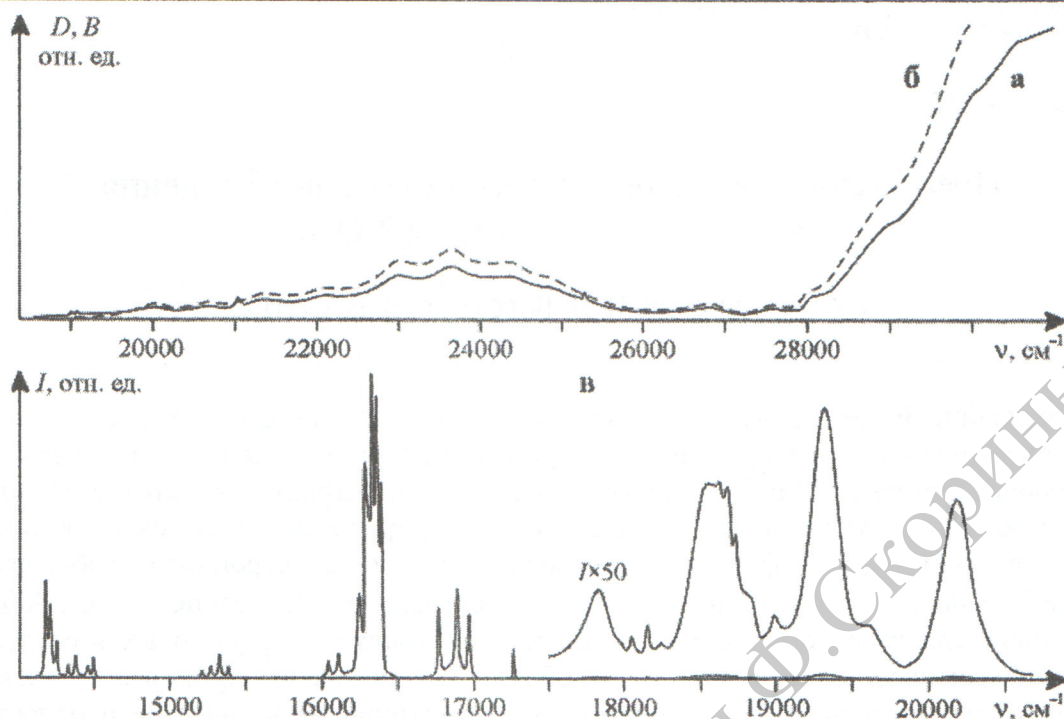


Рис. 1. Спектры поглощения (а, 297 К), возбуждения в линиях люминесценции Eu^{3+} (б, 297 К) и люминесценции (в, 77 К) кристалла $\text{Cs}_4\text{Eu}_2\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$

При наличии переноса энергии электронного возбуждения кинетика затухания люминесценции доноров D может быть описана [4-6] следующим выражением:

$$G_D(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{D,0}}\right) \cdot \lim_{V \rightarrow \infty} \left\{ \exp[-t \cdot w(R_{DA})] f(R_{DA}) dV \right\}^{N_A}, \quad \lim(N_A/V) = \text{const}, \quad (1)$$

где $\tau_{D,0}$ – время жизни люминесценции доноров при отсутствии акцепторов, $w(R_{DA})$ – скорость переноса энергии, функция $f(R_{DA})$ описывает распределение донорно-акцепторных расстояний, а N_A – число акцепторов A в конечном объеме V вокруг донора. В то же время, при “аномально” высоком содержании активных ионов (с точки зрения концентрационного тушения люминесценции) миграция энергии по подсистеме доноров практически отсутствует, и кинетическое уравнение (1) трансформируется к виду

$$G_D(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{D,0}} - w_{DA}t\right) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right), \quad (2)$$

где скорость и квантовая эффективность η_w переноса энергии электронного возбуждения связаны со временем жизни и квантовым выходом люминесценции доноров в отсутствие и в присутствии акцепторов ($\tau_{D,0}$ и τ_D , $\eta_{D,0}$ и η_D соответственно) уравнениями

$$w_{DA} = \frac{1}{\tau_D} - \frac{1}{\tau_{D,0}} = \frac{\eta_w}{\tau_D}, \quad \eta_w = 1 - \frac{\eta_D}{\eta_{D,0}} = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_{D,0}}. \quad (3)$$

Кинетика люминесценции акцепторов при этом описывается выражением

$$G_A(t) \propto \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{D,0}} - w_{DA}t\right) \right]. \quad (4)$$

Для $\text{Cs}_4\text{Eu}_2\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ при 293 К и достаточно малых (примерно до 10 Квт/см²) плотностях мощности возбуждения $\tau_D = 1.8 \cdot 10^{-6}$ с, $\tau_A = 2.0 \cdot 10^{-3}$ с, $w_{DA}^{-1} = 2 \cdot 10^{-6}$ с, $\eta > 0.99$.

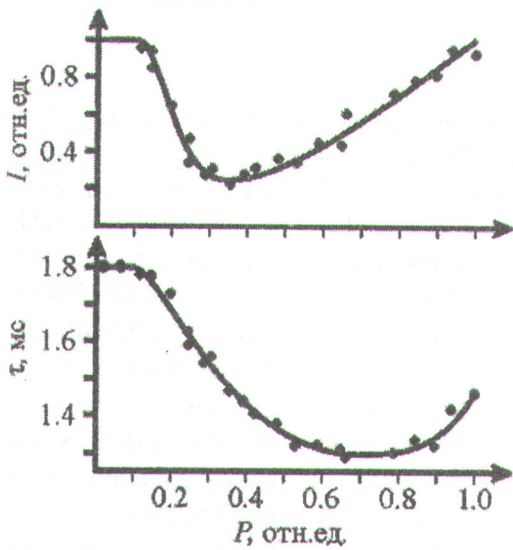


Рис. 3 – Зависимость интенсивности I и времени жизни люминесценции τ Eu^{3+} в кристалле $\text{Cs}_4\text{Eu}_2\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ от плотности мощности возбуждения

Учет так называемого “диаметра столкновения” – суммы радиусов донора R_D и акцептора R_A , приводит к зависимости вида [4, 7]

$$w_{DA}(R_{DA}) = w_{DA}^{(0)} \cdot \exp\left(-2 \frac{R_{DA}}{L} - \frac{[R_D + R_A]}{L}\right), \quad (5)$$

где w_{DA}^0 – скорость переноса энергии при минимальном сближении донора и акцептора. В данном случае выражения (3), характеризующие зависимости квантового выхода и времени жизни люминесценции доноров от концентрации акцепторов (т.е. от расстояния R_{DA}) примут вид [4, 7, 8]:

$$\ln \frac{\eta_D}{\eta_{D,0}} = -\alpha_\eta C_A, \quad \frac{\tau_D}{\tau_{D,0}} = 1 - \alpha_\tau C_A, \quad (6)$$

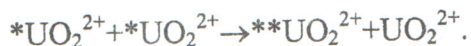
где зависимость между параметрами α_η и α_τ определяется как

$$\frac{\alpha_\eta}{\alpha_\tau} = \frac{2 R_0}{3 L}, \quad (7)$$

R_0 – критический радиус, при котором скорость переноса энергии равна скорости затухания люминесценции доноров в отсутствие акцепторов, т. е.

$$w_{DA}(R_0) = 1/\tau_{D,0}. \quad (8)$$

С другой стороны, при исследовании люминесценции соединений уранила при больших плотностях мощности возбуждения было показано [9], что при наличии вынужденного поглощения усиливается взаимодействие в группе нижних возбужденных электронных состояний уранилового комплекса, имеющих преимущественно $U5f$ -характер. Соответственно растет степень неадиабатичности системы и эффективность миграционных процессов в подсистеме ураниловых комплексов. Как следствие, падает заселенность чисто электронного подуровня нижнего возбужденного состояния – собственно того, который и является донорным в системе активных центров. Резонанс энергетических состояний участвующих в миграции энергии активных центров может достигаться как за счет рамановских фононов кристалла, так и посредством локальных колебаний уранилового комплекса. При этом имеет место аккумуляция возбуждения в системе ураниловых центров:



Это приводит к уменьшению интенсивности первого чисто электронного перехода, биекспоненциальности кинетики люминесценции и уширению спектральных линий.

В самоактивированных ионами UO_2^{2+} и Ln^{3+} кристаллах $Cs_4Eu_2UO_2(P_2O_7)_3$, в которых реализуется перенос энергии электронного возбуждения от UO_2^{2+} к Ln^{3+} , имеет место резкое уменьшение эффективности наведенного поглощения и его влияния на заселенность нижнего возбужденного ("донорного" по отношению к Ln^{3+}) состояния UO_2^{2+} . Это может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, уменьшением заселенности донорных состояний, связанным с наведенным поглощением. Во-вторых, вследствие вклада вынужденных излучательных переходов – при насыщенных стоках энергии доноров и близкой к единице квантовой эффективности переноса энергии от UO_2^{2+} к Eu^{3+} это один из наиболее вероятных путей диссипации энергии электронного возбуждения. Оба процесса (индуцированное поглощение из возбужденных состояний донора и вынужденное испускание акцептора) взаимно конкурируют, и оценка вкладов каждого из них требует дальнейшего исследования. Наблюдаемое увеличение как интенсивности, так и времени жизни люминесценции при дальнейшем увеличении $P_{возб}$ может быть связано с преобладанием процессов вынужденной люминесценции. На этой стадии возможен обратный перенос энергии типа $*UO_2^{2+} + Ln^{3+} \leftrightarrow UO_2^{2+} + *Ln^{3+}$ с участием верхних возбужденных состояний активных ионов.

Таким образом, наблюдаемые различия в зависимостях интенсивности и времени жизни люминесценции Eu^{3+} в $Cs_4Eu_2UO_2(P_2O_7)_3$ от плотности мощности возбуждения обусловлено влиянием собственного объема активных ионов. При этом наблюдается уменьшение эффективности наведенного поглощения и его влияния на заселенность нижнего возбужденного состояния UO_2^{2+} .

Abstract. The authors analyzed the spectroscopic-luminescent properties and features of transformation of the energy of optical excitation in an europium uranyl pyrophosphate of the cesium crystal $Cs_4Eu_2UO_2(P_2O_7)_3$. The authors established that dependence of the parameters of its luminescence on the power density of excitation is connected with the influence of the natural volume of active ions. Under the energy transfer the efficiency of the directed uptake and its influence on the density of population of the inferior excited state of uranyl is diminished.

Литература

1. В. В. Сытько, Д. С. Умрейко, М. Ю. Першина, Н. А. Алешкевич, Ж. прикл. спектроск., **63** (1996), 161–166
2. В. В. Сытько, Д. С. Умрейко. Ж. прикл. спектроск., **63** (1996), 269–273
3. В. В. Сытько, Д. С. Умрейко. Ж. прикл. спектроск., **68** (2001), 291–302
4. M. Inokuti, F. J. Hirayama. J. Chem. Phys., **43** (1965), 1978–1989.
5. В. М. Агранович, М. Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*, Москва, Наука, 1978.
6. А. I. Burshtein, J. Lum, **34** (1985), 167–188.
7. М. М. Рикенглаз, И. М. Розман, Опт. и спектроск., **36** (1974), 106–114.
8. Н. М. Баженов, Б. И. Якобсон, А. И. Бурштейн, Опт. и спектроск., **46** (1979), 407–411
9. Д. С. Умрейко, В. В. Сытько, И. В. Барсуков и др., Вестник БГУ, Сер. 1 (физика, математика, механика), № 3 (2003), 8–13.