

ровать картину интерференции в области спектра до $\lambda \approx 1200$ нм при единичных вспышках длительностью $3 \div 5$ мксек., даваемых источником излучения сплошного спектра типа [3].

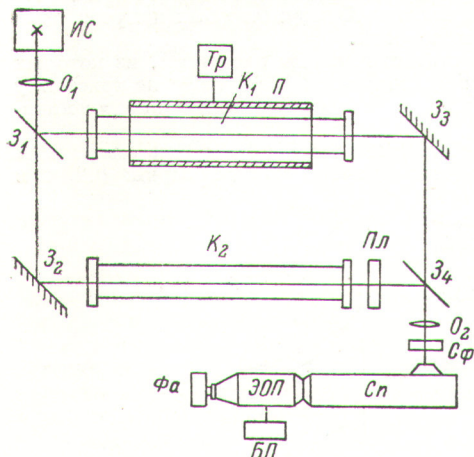


Рис. 1. Схема установки по методу крюков Рождественского с использованием ЭОПа, чувствительного к инфракрасной области спектра.

ИС — источник сплошного спектра; O_1 и O_2 — линзы; Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 — зеркала интерферометра; K_1 — кювета с исследуемым веществом; Π — печь для исследования паров металлов; Tr — трансформатор, питающий печь; $\Pi л$ — плоскопараллельная пластинка; K_2 — компенсатор; $Сф$ — светофильтр; $Сп$ — спектрограф; ЭОП — электронно-оптический преобразователь; БП — блок питания; $\Phi а$ — фотоаппарат.

На рис. 2 приведены участки интерферограммы вблизи линий Cs 850, 890 нм. Дисперсия вблизи линий поглощения получена за счет столба паров Cs, введенного на пути одного из интерферирующих пучков. Таким образом, теперь существует возможность использования интерферен-

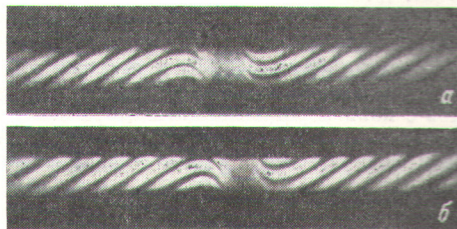


Рис. 2. Интерферограмма с крюками вблизи линии Cs 850 (а) и 890 (б) нм.

ционной установки Рождественского с фотографированием картины интерференции за время порядка 10^{-6} сек. в спектральной области 250—1200 нм на обычной фотопленке. Применение ЭОПа, обладающего усилением более высоким, нежели использованный нами, и способного работать в режиме затвора, позволит далее повысить временное разрешение установки.

Литература

- [1] Д. С. Рождественский. Работы по аномальной дисперсии в парах металлов. Изд. АН СССР, М.—Л., 1951.
- [2] С. З. Фриш. Опт. и спектр., 27, 542, 1969.
- [3] А. М. Шухтин, В. С. Егоров, Г. К. Тумакаев. Опт. и спектр., 8, 423, 1960.

Поступило в Редакцию 19 февраля 1973 г.

УДК 535.37 : 548.0

ВЛИЯНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ МАТРИЦЫ НА АНТИСТОКСОВУ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ Eg^{3+}

М. С. Орлов, И. Г. Сайткулов и А. Л. Столов

В ряде кристаллов, активированных ионами Eg^{3+} , наблюдалась антистоксова люминесценция с уровня $^4S_{3/2}$, возникающая в результате кооперативных процессов — суммирования энергии двух ионов, возбужденных ИК-радиацией до состояния $^4I_{11/2}$. Было установлено, что эффективность таких процессов в значительной степени зависит от свойств матрицы, в частности, высказывалось предположение о том, что на эффективность кооперативных возбуждений оказывает влияние разупорядоченность структуры активаторного центра [1].

Для выяснения характера этого влияния нами изучалась антистоксова люминесценция Eg^{3+} в смешанных кристаллах $Ca_xSr_{1-x}F_2$.

Кристаллы такого типа во всем диапазоне изменения x обладают кубической решеткой флюорита со статистическим распределением катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} . При активации смешанных кристаллов редкими землями образуется большое число примесных

центров, различающихся структурой катионных сфер, вследствие чего линии спектра становятся неоднородно уширенными. На основании спектроскопических исследований ионов Tm^{2+} [2] и Gd^{3+} [3] в кристаллах $Ca_xSr_{1-x}F_2$ можно заключить, что при $x=0.5$ неоднородная ширина линий максимальна. Аналогичный результат был получен нами при изучении спектра иона Er^{3+} в смешанных основах.

Эти результаты находятся в согласии со статистическими расчетами, из которых следует, что в условиях равновероятного распределения ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} по кристаллу число центров с неэквивалентной структурой катионных сфер монотонно увеличивается при $x \rightarrow 0.5$.

Методом Бриджмена в стабильных условиях были выращены серии смешанных кристаллов с постоянным содержанием активатора внутри каждой серии: 0.2, 1 и 3 ат. %.

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности люминесценции с уровня ${}^4S_{3/2}$ ($\lambda=540$ нм) в условиях резонансного и двухквантового возбуждения¹ для двух серий смешанных кристаллов с концентрациями активатора 0.2 и 1%. На рис. 1 приведено также отношение интенсивностей антистоксовой и резонансной люминесцен-

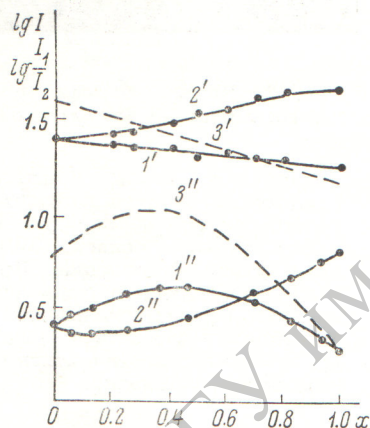


Рис. 1. Зависимость логарифма интенсивности люминесценции (переход ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) в относительных единицах от x при двухквантовом (I' , I'') и резонансном ($2'$, $2''$) возбуждениях.

$3'$, $3''$ — логарифм отношения интенсивностей антистоксовой и резонансной люминесценции. Концентрация Er^{3+} , %: 0.2 ($1'$, $2'$, $3'$) и 1.0 ($1''$, $2''$, $3''$). Температура $300^\circ K$.

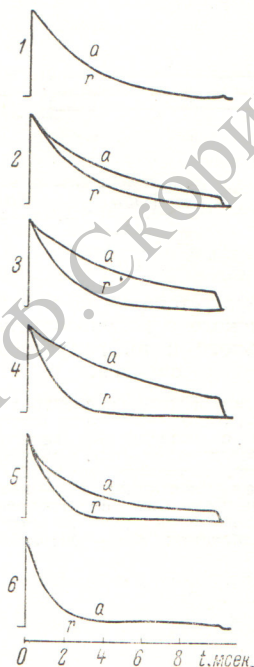


Рис. 2. Осциллограммы затухания люминесценции на переходе ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} в кристалле $Ca_{0.5}Sr_{0.5}F_2$ при двухквантовом (a) и резонансном (r) возбуждениях.

Концентрация Er^{3+} , %: 0.2 (1), 1.0 (2, 6), 3.0 (3, 4, 5). Температура, $^\circ K$: 300 (1, 2, 3), 77 (4), 4.2 (5, 6).

ций, которое может служить характеристикой скорости двухквантовых возбуждений (кривые 3). Как следует из рис. 1, в кристаллах, содержащих 0.2% Er^{3+} , отсутствует специфическое влияние разупорядоченности на скорость двухквантовых возбуждений, в то время как для кристаллов с концентрацией Er^{3+} 1% разупорядоченность приводит к усилению этих процессов.

Мы полагаем, что различное влияние разупорядоченности на антистоксовую люминесценцию в двух сериях смешанных кристаллов обусловлено тем, что при концентрациях Er^{3+} 0.2 и 1% двухквантовое возбуждение осуществляется за счет различных механизмов.

Действительно, Овсянкиным и Феофиловым [4] показано, что в кристаллах BaF_2 при концентрациях Er^{3+} , больших 0.5%, реализуется кооперативный механизм возбуждения люминесценции, для которого характерна квадратичная зависимость интенсивности от концентрации активатора [5]. Однако при концентрациях, меньших 0.5%, зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции от концентрации Er^{3+} ста-

¹ Люминесценция возбуждалась ксеноновой лампой ДКСШ-1000 с использованием стеклянных светофильтров. Во всех случаях наблюдалась квадратичная зависимость антистоксовой люминесценции от интенсивности возбуждающего света.

новится линейной [6], что является одним из критериев механизма последовательного поглощения двух ИК квантов. По-видимому, аналогичная ситуация имеет место и в других кристаллах гомологического ряда флюорита.

Вторым критерием механизма двухквантового возбуждения может служить кинетика затухания антистоксовой люминесценции [5].

Как показали проведенные измерения, дезактивация уровня ${}^4I_{11/2}$ во всех случаях определяется экспоненциальным законом с характеристическим временем затухания, слабо зависящим от температуры (в диапазоне $4.2\text{--}300^\circ\text{K}$) и концентрации Er^{3+} и монотонно меняющимся в ряду смешанных основ от 12 мсек. (SrF_2) до 9.6 мсек. (CaF_2). Типичные осциллограммы, относящиеся к дезактивации уровня ${}^4S_{3/2}$ в кристаллах $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$, приведены на рис. 2.

Для всех кристаллов с концентрацией Er^{3+} 0.2% время затухания люминесценции при двухквантовом возбуждении равно собственному времени жизни уровня ${}^4S_{3/2}$, а для кристаллов, содержащих 3% Er^{3+} , близко к половине времени жизни уровня ${}^4I_{11/2}$. Согласно [6], это означает, что в первом случае двухквантовое возбуждение осуществляется путем последовательного поглощения, а во втором — преимущественно кооперативным механизмом.

В кристаллах однопроцентной серии начальная стадия затухания антистоксовой люминесценции определяется собственным временем жизни уровня ${}^4S_{3/2}$, а затем происходит более медленный процесс с характеристическим временем, равным половине времени жизни уровня ${}^4I_{11/2}$.

Таким образом, из совокупности измерений интенсивности и кинетики затухания антистоксовой люминесценции в смешанных кристаллах можно сделать вывод о том, что разупорядоченность структуры примесного центра в матрице типа флюорита не влияет на скорость процессов последовательного поглощения и благоприятствует кооперативной кумуляции энергии.

Кинетика затухания антистоксовой люминесценции существенно зависит от температуры кристалла. На рис. 2 приведены некоторые из полученных нами кинетических кривых, относящихся к трем температурам. Сопоставление осциллограмм позволяет заключить, что с понижением температуры в кинетической кривой становится преобладающей быстро затухающая компонента, характерная для собственной релаксации уровня ${}^4S_{3/2}$. Особенно резкие изменения происходят в температурном диапазоне $4.2\text{--}77^\circ\text{K}$, где для кристаллов, содержащих 1% Er^{3+} , медленно затухающая компонента релаксационного процесса полностью вымораживается.

При интерпретации результатов релаксационных измерений следует учесть, что кинетический критерий механизма кооперативного возбуждения справедлив лишь в условиях превышения скорости миграции по промежуточным состояниям ${}^4I_{11/2}$ над скоростью кумуляции энергии соседних возбуждений. С понижением температуры кристалла, а также при малых концентрациях активатора это условие может быть нарушено вследствие уменьшения скорости миграции. При этом кинетическая кривая затухания антистоксовой люминесценции, возбуждаемой кооперативным механизмом, оказывается неэкспоненциальной [7].

Более универсальным является концентрационный критерий в условиях не очень сильной световой накачки, когда имеет место квадратичная зависимость выхода антистоксовой люминесценции от энергии возбуждающего света [8].

Проведенные нами измерения показали, что при 4.2°K отношение интенсивности антистоксовой люминесценции к резонансной в пределах погрешности измерений (25%) не зависит от концентрации Er^{3+} и, следовательно, в этом случае двухквантовое возбуждение осуществляется путем последовательного поглощения двух фотонов. В соответствии с этим при понижении температуры происходит существенное снижение общей интенсивности антистоксовой люминесценции кристаллов однопроцентной и особенно трехпроцентной серий.

Механизм кооперативной кумуляции энергии предполагает взаимодействие двух возбужденных состояний ${}^4I_{11/2}$, сблизившихся в результате миграции энергии по примесным центрам [1]. Кроме того, для осуществления кооперативного процесса необходимо выполнение резонансного условия: наличия у иона Er^{3+} уровня с энергией, равной удвоенной энергии состояния ${}^4I_{11/2}$. Из сопоставления спектров поглощения и люминесценции кристаллов однопроцентной серии можно заключить, что такому условию для всех смешанных основ удовлетворяет уровень ${}^4F_{7/2}$, причем понижение температуры не нарушает резонанса. Учитывая это, полученную в экспериментах зависимость скорости кооперативных процессов от температуры и разупорядоченности структуры кристалла естественно объяснить влиянием этих факторов на скорость миграции возбуждения.

Как показано в работах [8, 9], миграция энергии возбужденного редкоземельного иона может эффективно осуществляться путем нерезонансного энергетического обмена с участием акустических фононов, плотность которых зависит от температуры и квадратично растет с ростом их энергии.

Температурная зависимость скорости миграции определяется множителем $\exp\{-\Delta/kT\}$ [9], где Δ — дефицит энергии в индивидуальном акте миграции, пополняемый за счет энергии фононов. Поскольку наиболее существенное вымораживание кооперативных процессов происходит при температурах ниже 77°K , величина Δ не должна превышать 50 см^{-1} , что находится в согласии с расстоянием между основ-

ным и первым возбужденным штарковским уровнем состояния $^4I_{15/2}$ в тетрагональных центрах Er^{3+} [10].

В смешанных кристаллах вследствие нерегулярности структуры катионных сфер примесных ионов элементарный акт передачи энергии может осуществляться между центрами, различающимися энергией резонансных переходов. При статистическом распределении неэквивалентных центров по кристаллу с ростом неоднородного уширения энергетический зазор между уровнями взаимодействующих ионов возрастает. Это в свою очередь приводит к участию в миграции более высокочастотных фононов.

Отметим, что аналогичная нерезонансная миграция энергии по ионам Yb^{3+} в условиях сильного неоднородного уширения наблюдалась в работе [9], где показано, что вероятность элементарного акта передачи энергии растет с ростом энергии фононов, участвующих в этом процессе.

Литература

- [1] П. П. Феофилов. Сб. «Физика примесных центров в кристаллах», стр. 539, Таллин, 1972.
- [2] М. Н. Толстой, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 19, 812, 1965.
- [3] Р. В. Ащепкова, Ф. З. Гильфанов, Л. Д. Ливанова, М. С. Орлов, А. Л. Столов. Опт. и спектр., 29, 292, 1970.
- [4] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Ж. прикл. спектр., 7, 498, 1967.
- [5] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. Изв. АН СССР, 37, 263, 1973.
- [6] И. Г. Сайткулов. Тез. докл. на III симп. по спектроскопии активированных кристаллов. Л., 1970; автореф. канд. дисс., Казань, 1971.
- [7] M. R. Brown, H. Thomas, J. M. Williams, R. J. Woodward, W. A. Shand. J. Chem. Phys., 51, 3321, 1969.
- [8] Г. М. Зверев, Г. Я. Колодный, А. М. Онищенко. ЖЭТФ, 55, 39, 1968.
- [9] И. В. Васильев, Г. М. Зверев, Г. Я. Колодный, А. М. Онищенко. ЖЭТФ, 56, 122, 1969.
- [10] C. M. Restor, V. C. Pandey, H. W. Moos. J. Chem. Phys., 45, 171, 1966.

Поступило в Редакцию 19 февраля 1973 г.

УДК 535.371

ТЕМПЕРАТУРНОЕ УШИРЕНИЕ И СДВИГ БЕСФОНОННЫХ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА СО СТРУКТУРОЙ ПОЛИМЕРНОГО ТИПА

Р. Н. Щелоков, Г. В. Эллерт, В. Е. Карасев, Ю. И. Красилов
и Г. М. Гаевой

Результаты исследования характера уширения и сдвига бесфононных линий (БФЛ) в кристаллических соединениях с островной структурой пентафторуранилатов калия и рубидия [1] показали согласие с теорией Кривоглаза—Мак-Камбера [2, 3], полученной в адиабатическом, кондоновском и гармоническом приближении.

Настоящая работа посвящена исследованию температурного изменения сдвига, ширины и формы БФЛ кристаллических соединений уранила, имеющих в отличие от указанных структуру полимерного типа и несколько иное ближайшее окружение уранила.

Структура трисульфатоуранилата цезия (СУЦ) представляет собой полимерные слои, в которых люминесцирующие центры — ионы уранила — достаточно прочно связаны друг с другом посредством мостиковых сульфато-групп [4].

Структура фосфатодиксалатуранилата натрия (ФУН) не изучалась подробно, однако на основании имеющихся в литературе данных о строении соединений аналогичного типа [5] можно также предполагать полимерную (слоистую) структуру.

Ввиду этого связь люминесцирующего центра с основной решеткой в общем случае не является слабой, хотя за люминесценцию и ответственные переходы внутри изолированной 5f-электронной оболочки.

Исследовались интенсивные и достаточно изолированные линии спектров люминесценции, являющиеся БФЛ.

Анализ формы исследуемых линий показал, что при 77° К контур линии СУЦ близок к асимметричной лорентцевой, а ФУН — к асимметричной гауссовой кривой. В диапазоне 120—300° К их контур хорошо описывается лорентцевой кривой.