

ПАРАМЕТРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МИГРАЦИИ  
ЭНЕРГИИ В СТЕКЛАХ С ИТТЕРБИЕМ

В. Н. Шаповалов

Спектры люминесценции иттербия в области резонансного максимума при 4.2 К использованы для вычисления явного вида функции, описывающей зависимость вероятности передачи энергии от величины зазора между метастабильными уровнями взаимодействующих ионов в фосфатном, фторбериллатном и метафосфатном стеклах. Обнаружено, что вид этой зависимости в стеклах на основе разных стеклообразователей существенно различен. В то же время зависимости передачи энергии от зазора в стеклах одного класса характеризуются некоторыми общими чертами, что может быть связано с особенностями фонового спектра и детальным механизмом взаимодействия в данной основе.

Как известно [1-4], миграция энергии по метастабильным уровням редкоземельного активатора приводит при низких температурах к длинноволновому сдвигу и деформации неоднородно уширенного резонансного контура люминесценции. Математическое описание этого явления [2] на основе уравнения баланса для возбужденных центров с энергией  $E$  приводит к выражению

$$\left. \begin{aligned} p(E) &= b\Phi(E) + \Phi(E) \int_E^{\infty} p(E'') w^*(E'' - E) dE'', \\ \Phi(E) &= \varphi(E) \left[ 1 + \int_{-\infty}^E \varphi(E') w^*(E - E') dE' \right], \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$E'' > E > E'$ ,

где  $p(E)$  — экспериментально наблюдаемый контур полосы люминесценции,  $b$  — калибровочная константа,  $w^*(\Delta E)$  — вероятность передачи энергии, отнесенная к вероятности излучательной дезактивации уровня  $E$  в отсутствие миграции,  $\varphi(E)$  — распределение центров по положению локального возбужденного уровня, совпадающее с контуром полосы поглощения. Если из эксперимента известны недеформированный контур  $p_0(E)$  (малая концентрация активатора, миграция отсутствует) и какой-либо деформированный контур  $p(E)$ , то (1) можно рассматривать как интегральное уравнение первого рода относительно функции  $w^*(\Delta E)$ . С другой стороны, зная явный вид функции  $w^*(\Delta E)$ , можно использовать (1) для вычисления формы контуров  $p(E)$  при произвольных концентрациях активатора.

В настоящей работе сообщаются результаты численного решения на ЭВМ обеих указанных задач для иттербия во фторбериллатном, фосфатном и метафосфатном стеклах. В расчетах использовалось представление функции  $w^*(\Delta E)$  в виде полинома не выше третьей степени относительно зазора

$$w^*(\Delta E) = \begin{cases} a_0 + a_1\Delta E + a_2\Delta E^2 + a_3\Delta E^3, & 0 \leq \Delta E \leq \Delta E_{\max}, \\ 0, & \Delta E < 0, \Delta E > \Delta E_{\max}. \end{cases} \quad (2)$$

В процессе решения варьировалось число ненулевых коэффициентов в (2) и значение границы  $\Delta E_{\max}$ . Полученные зависимости использовались затем для восстановления (расчета) формы и положения сдвинутых контуров. Восстановление контуров производилось методом итераций.

### Фторобериллатное стекло

Форма и положение резонансного максимума иттербия в концентрационном ряду фторобериллатных стекол при 4.2 К представлено на рис. 1 (кривые 0, 1, 2, 3). Для вычисления функции  $w^*(\Delta E)$  использовались контуры 0 и 1.

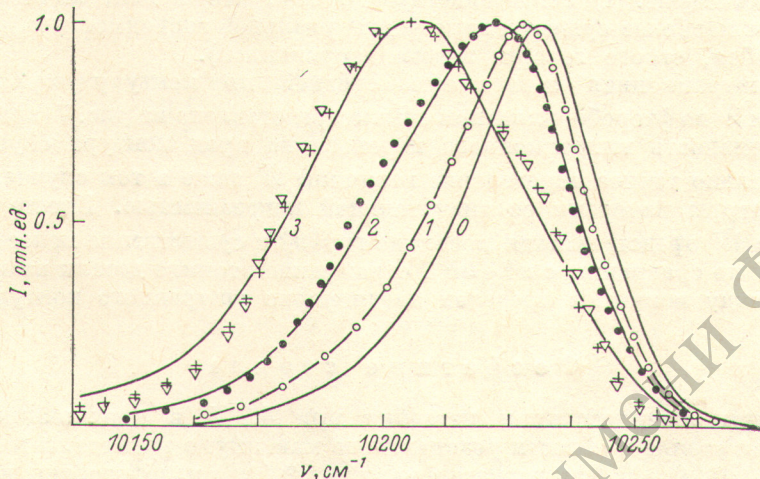


Рис. 1. Положение экспериментальных (сплошные кривые) и рассчитанных контуров люминесценции Yb во фторобериллатном стекле при различных концентрациях иттербия ( $10^{20} \text{ см}^{-3}$ ): 0 — 0.47, 1 — 1.9, 2 — 3.8, 3 — 7.6.

Треугольники — расчет по модельной зависимости  $w^*(\Delta E)$ .  $T = 4.2 \text{ К}$ .

Численные эксперименты показывают, что наибольшие различия между разными вариантами функции  $w^*(\Delta E)$ , получающимися при варьировании числа ненулевых коэффициентов в представлении (2), соответствуют области больших значений  $\Delta E$  (рис. 2, кривые 1, 2). Причина расхождений заключается в большой чувствительности решений интегрального уравнения 1 рода к ошибкам в определении формы экспериментальных контуров, которые относительно увеличиваются на краях

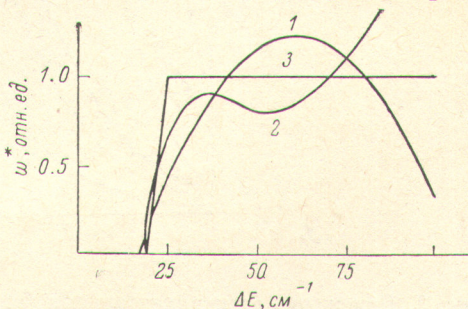


Рис. 2. Варианты зависимости  $w^*(\Delta E)$  для фторобериллатного стекла.

1 —  $a_0 \approx a_3 = 0$ , 2 —  $a_0 \approx 0$ , 3 — модель.

контура из-за увеличивающегося вклада фоновых подсветок, шумов и т. п. Однако, поскольку части функции  $w^*(\Delta E)$  при больших зазорах  $\Delta E$  описывают переброску возбуждений из коротковолнового крыла контура, где количество возбужденных центров относительно невелико, в длинноволновое крыло с малой плотностью центров, миграционные потоки, обусловленные этими частями, отличаются незначительно. Основной вклад в среднюю по контуру вероятность миграции вносят хорошо определенные части функции  $w^*$  вплоть до зазоров, примерно равных полуширине исходного контура. В случае фторобериллатного стекла весьма примечательна область нулевых (или очень малых) значений функции  $w^*$  в диапазоне

$0 \div 15 \text{ см}^{-1}$ . Совпадение между формой экспериментальных и теоретически рассчитанных контуров иллюстрируется рис. 1.

Недостатком представления (2) является аналитическая зависимость между его различными частями, проистекающая из полиномиального характера этого представления. В частности, исключены разрывные решения, могущие оказаться полезными при изучении относительного влияния различных областей заворов  $\Delta E$  на качество восстановления сдвинутых контуров. Вместе с тем, представляет интерес проверка некоторых напрашивающихся графически упрощенных зависимостей  $w^*(\Delta E)$ . С этой целью проводилось восстановление контуров по модельным представлениям функции  $w_m^*(\Delta E)$  (рис. 2, кривая 3). Результат действия модельной зависимости (рис. 1) свидетельствует о том, что в ней, по-видимому, отражены наиболее существенные черты реальной зависимости  $w_{\text{реал.}}^*(\Delta E)$  (остающейся, строго говоря, недетализированной).

Концентрационная зависимость средней по контуру вероятности миграции  $\bar{W}$  во фторобериллатном стекле представлена на рис. 7 (кривая 1). Неэффективность миграционного переноса на края контура обуславливает довольно точное определение величины  $\bar{W}$  даже в том случае, когда сами контуры измерены со значительной погрешностью. Вместе с тем, величина  $\bar{W}$  представляется довольно грубой и существенно менее информативной по сравнению с  $w^*(\Delta E)$ , отражающей тонкие детали взаимодействия между ионами в пределах неоднородно уширенного контура.

### ■ Фосфатные стекла

Спектры люминесценции иттербия при 4.2 К в трехкомпонентном фосфатном стекле в области резонансного максимума приведены на рис. 3 (кривые 0, 1, 2, 3). Для расчета функции  $w^*(\Delta E)$  использованы контуры 0 и 1. Численные эксперименты показывают, что существенным призна-

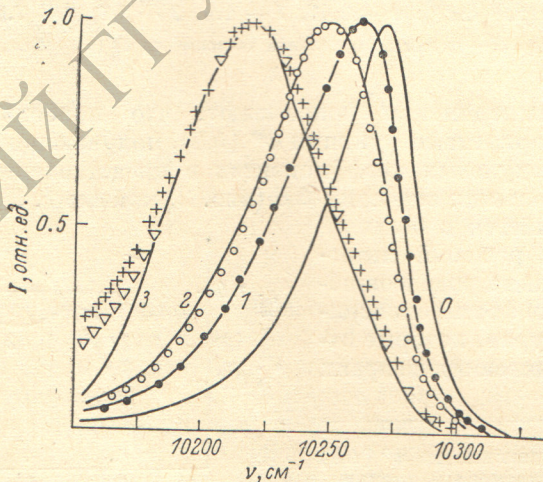


Рис. 3. Положение экспериментальных (сплошные кривые) и рассчитанных контуров люминесценции Yb в фосфатном стекле при различных концентрациях иттербия ( $10^{20} \text{ см}^{-3}$ ): 0 — 0.042, 1 — 0.83, 2 — 2.0, 3 — 4.0.

Треугольники — расчет по модельной зависимости  $w_m^*(\Delta E)$ .  $T = 4.2 \text{ К}$ .

ком функции  $w^*(\Delta E)$  для фосфатного стекла является наличие (рис. 4, кривые 1, 2) постоянной составляющей в разложении (2). При этом обеспечивается наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных контуров во всем концентрационном диапазоне (рис. 3). Таким образом, вид функции  $w^*(\Delta E)$  для фосфатного стекла резко отличается от вида функции для фторобериллатного стекла: для правильного описания деформации резонансного контура необходимо наличие передачи энергии при ну-

левых и малых зазорах. Более того, вероятность передачи энергии при малых зазорах ( $0 \div 20 \text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, превышает вероятность передачи в области средних зазоров. Этот вывод подтверждается расчетом контуров 1—3 по модельной функции  $w_m^*$  (рис. 4, кривая 3), обеспечивающей хорошее качество совпадения.

Зависимость средней вероятности  $\bar{W}$  от концентрации иттербия в фосфатном стекле представлена на рис. 7 (кривая 2).

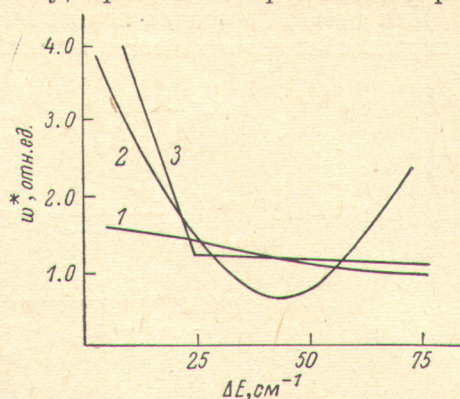


Рис. 4. Варианты зависимости  $w^*$  ( $\Delta E$ ) для фосфатного стекла.

1 —  $a_2 = a_3 = 0$ , 2 —  $a_3 = 0$ , 3 — модель.

Тенденция к увеличению вероятности миграции в области малых зазоров между метастабильными уровнями взаимодействующих ионов четко выражена в метафосфатных стеклах.

### Метафосфатные стекла

Низкотемпературные спектры люминесценции иттербия в стекле на основе метафосфата бария приведены на рис. 5 (кривые 0, 1, 2, 3). Для расчета  $w^*$  ( $\Delta E$ ) первоначально использовались контуры 0 и 1. Было обнаружено, что хорошее совпадение рассчитанного и экспериментального

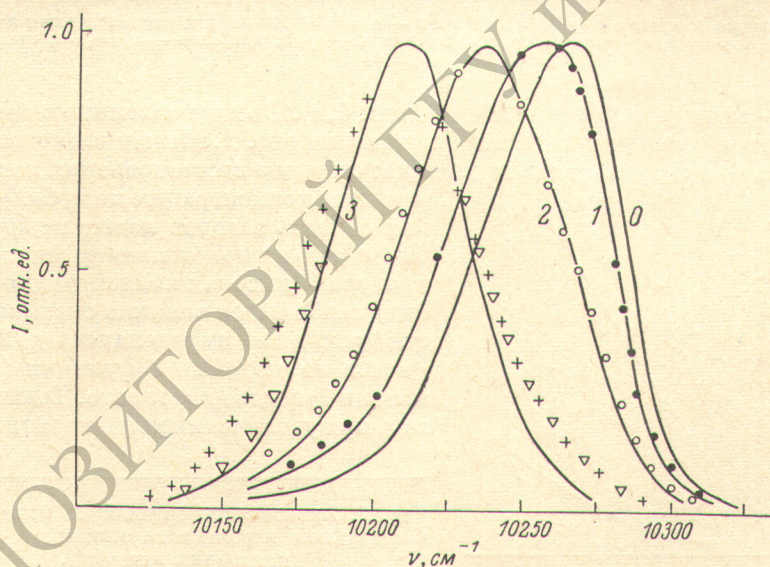


Рис. 5. Положение экспериментальных (сплошные кривые) и рассчитанных контуров люминесценции Yb в метафосфатном стекле при различных концентрациях иттербия ( $10^{20} \text{ см}^{-3}$ ): 0 — 0.15, 1 — 1.6, 2 — 3.2, 3 — 6.5.

Треугольники — расчет по модели.  $T = 4.2 \text{ К}$ .

контур 1 удается получить при использовании нескольких вариантов  $w^*$  ( $\Delta E$ ), причем наиболее значимым оказывается поведение функции в области больших зазоров; в области средних и малых зазоров необходимо наличие лишь небольшой постоянной составляющей, как и у фосфатного стекла (рис. 6, а). Однако в отличие от фторобериллатного и фосфатного стекол, ни один из этих вариантов не обеспечивает приемлемого

качества совпадения расчетных и экспериментальных контуров 2 и 3, соответствующих более высоким концентрациям иттербия.

Для анализа причин этого явления были вычислены функции  $w^*(\Delta E)$  с использованием в качестве исходного контура нуль, а в качестве сдви-

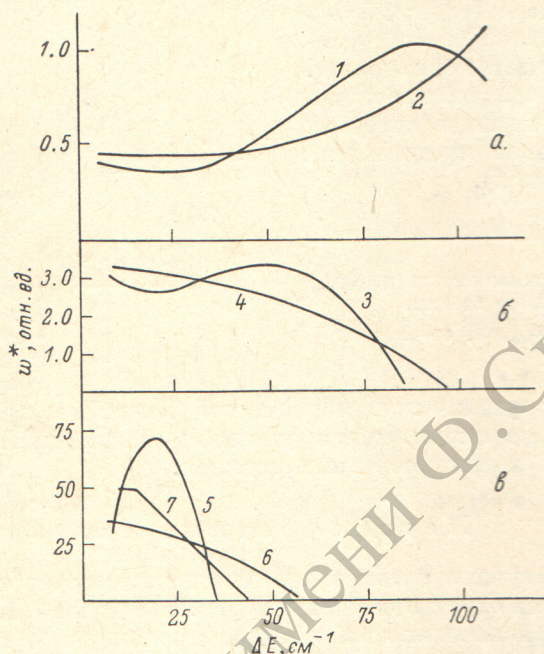


Рис. 6. Варианты зависимости  $w^*(\Delta E)$  для метафосфатных стекол.

*a* — для контура 1; кривая 1 —  $a_i \neq 0$ , кривая 2 —  $a_1 = a_2 = 0$ , *б* — для контура 2; кривая 3 —  $a_i \neq 0$ , кривая 4 —  $a_1 = a_2 = 0$ , *в* — для контура 3; кривая 5 —  $a_i \neq 0$ , кривая 6 —  $a_2 = a_3 = 0$ ; кривая 7 — модель.

нутого — контуров 2 (рис. 6, б) и 3 (рис. 6, в). Восстановленные с помощью этих функций контуры 2 и 3 изображены на рис. 5. Между зависимостями б и в (рис. 6) видна отчетливая разница: если для восстановления контура 2

(средняя концентрация иттербия) значимая область зазоров лежит между 30 и 70  $\text{см}^{-1}$ , то на положение рассчитанного контура 3 (высокая концентрация иттербия) наибольшее влияние оказывают части функции  $w^*$  в пределах от 0 до 25  $\text{см}^{-1}$ . Расчет по модельной функции (рис. 6, кривая 7) подтверждает это. Таким образом, при увеличении концентрации активи-

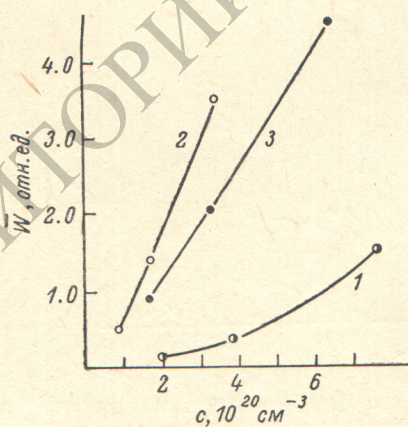


Рис. 7. Зависимость средней по контуру относительной вероятности миграции от концентрации иттербия.

1 — фторобериллатное стекло, 2 — фосфатное стекло, 3 — метафосфатное стекло.  $T = 4.2 \text{ К}$ .

ватора резко увеличивается передача энергии при малых энергетических зазорах между уровнями взаимодействующих ионов. Поскольку подобная тенденция прослеживается и в фосфатных стеклах и полностью отсутствует во фторобериллатных, это наводит на мысль о специфике передачи энергии в стеклах на фосфатной основе, связанной с особенностями их химической структуры [5-7].

Средние по контуру вероятности  $\bar{W}$ , рассчитанные для концентраций активатора, использовавшихся в эксперименте, изображены на рис. 7 (кривая 3).

Полученные результаты позволяют определить концентрации иттербия в исследованных стеклах, при которых средняя по контуру вероятность  $\bar{W}(c) = 1.0$ , т. е. средняя вероятность передачи возбуждения равна вероятности потери возбуждения за счет спонтанной люминесценции. Эта ситуация для фторобериллатного, метафосфатного и фосфатного стекла имеет место при концентрациях 2.6, 2.4 и  $1.35 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , соответственно. Это позволяет оценить радиус критического объема передачи [ $\text{Å}$ ]:  $R_{\text{кр}}^{\text{ФВ}} = 10 \text{ Å}$ ,  $R_{\text{кр}}^{\text{МФ}} = 16 \text{ Å}$ ,  $R_{\text{кр}}^{\text{Ф}} = 19 \text{ Å}$ . Поскольку время жизни иттербия во фторобериллатном, метафосфатном и фосфатном стеклах с малой концентрацией составляют при 4.2 К примерно 3.3, 1.5 и 1.63 мс, абсолютная вероятность миграции на критических расстояниях оказывается равной соответственно 300, 700 и  $600 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, при одинаковых концентрациях иттербия вероятность миграции во фторобериллатном стекле существенно меньше, чем в стеклах на фосфатной основе. Принимая во внимание, что низкотемпературная миграция возбуждений сопровождается рождением фононов, отметим возможность изучения связи параметров взаимодействия между ионами редких земель со структурой и фононными спектрами матриц. Если предположить, что вероятность миграции существенным образом связана с фононным спектром данной матрицы, то по виду функции  $w^*$  можно судить об относительном вкладе различных релаксационных процессов, сопровождающихся рождением низкоэнергетических фононов. Тогда малые значения вероятности передачи во фторобериллатном стекле в области  $0 \div 15 \text{ см}^{-1}$  могут быть истолкованы как следствие малой плотности фононных состояний, соответствующих акустической ветви в этой области, и малости вклада рамановских (двухфононных) процессов из-за, например, значительной дисперсии оптических фононов.

Автор признателен В. П. Козлову за помощь в проведении численных расчетов, М. Н. Толстому, А. К. Пржеvusкому, Е. Д. Трифонову и А. С. Трошину за обсуждение работы.

#### Литература

- [1] Л. Е. Агеева, А. К. Пржеvusкий, М. Н. Толстой, В. Н. Шаповалов, ФТТ, 16, 1659, 1974.
- [2] В. П. Козлов, В. Н. Шаповалов. Физика и химия стекла, 2, 145, 1976.
- [3] А. А. Грубин, А. К. Пржеvusкий, Е. Д. Трифонов, А. С. Трошин. ФТТ, 18, 734, 1976.
- [4] А. К. Пржеvusкий, Е. Д. Трифонов, А. С. Трошин, Н. Б. Мальшев. ФТТ, 19, 1461, 1976.
- [5] М. Е. Жаботинский, Ю. П. Рудницкий, В. В. Цапкин, Г. В. Эллерт. Изв. АН СССР, сер. неорг. мат., 3, 1007, 1967.
- [6] Н. Е. Алексеев, И. М. Бужинский, В. П. Гапонцев, М. Е. Жаботинский, Ю. П. Рудницкий, В. В. Цапкин, Г. В. Эллерт. Изв. АН СССР, сер. неорг. мат., 5, 1042, 1969.
- [7] Т. М. Гаевой, М. Е. Жаботинский, Ю. И. Красилов, Ю. П. Рудницкий, Г. В. Эллерт, В. А. Кизель. Изв. АН СССР, сер. неорг. мат., 5, 691, 1969.
- [8] D. L. Dexter, J. H. Schulman. J. Chem. Phys., 22, 1063, 1954.

Поступило в Редакцию 3 мая 1978 г.