УДК 535.373.2 : 548.0

МЕХАНИЗМ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ИОНАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТЕКЛАХ И КРИСТАЛЛАХ

Е. Б. Свешникова, Н. Т. Тимофеев, А. О. Иванов, С. Г. Лунтер и Ю. К. Федоров

Сопоставлены предсказания индуктивно-резонансной теории безызлучательных переходов с экспериментальными данными о константах скоростей безызлучательных переходов ($k_б$) в ионах РЗЭ для фосфатных стекол и кристаллов, а также для кристаллов ортоалюмината иттрия, иттриево-алюминиевого граната и окиси иттрия. Расчет в диполь-дипольном приближении и при предположении о чисто электронной природе перехода в ионе РЗЭ дает правильный порядок величин $k_б$ в четырех из пяти исследованных переходов в ионах РЗЭ в фосфатных стеклах и кристаллах. Учет квадруполь-дипольного приближения не устраняет наблюдающиеся отклонения предсказаний теории от экспериментальных данных. Показано, что учет вибронного крыла спектров люминесценции Er^{3+} и Ho^{3+} в ортоалюминате иттрия позволяет в рамках индуктивно-резонансной теории предсказывать экспериментальные величины $k_б$ с точностью до порядка. Сделан вывод, что для расчета $k_б$ ионов РЗЭ по индуктивно-резонансной теории модель взаимодействия чисто электронного перехода в ионе с обертонами высокочастотных колебаний основы пригодна лишь для систем с предельной частотой колебательного кванта, большей 900 см$^{-1}$. Для основ с низкой ангармоничностью и предельной частотой колебательного кванта меньшей 900 см$^{-1}$ расчет $k_б$ по индуктивно-резонансной теории дает приличное согласие с экспериментом лишь при учете закона спадания вибронного крыла спектра люминесценции иона.

Большинство теорий безызлучательных переходов использует оператор неадиабатичности в качестве возмущения, вызывающего безызлучательный переход [1, 2].

В размене электронной энергии возбужденного иона с наибольшей вероятностью участвуют высокочастотные колебания основы. Если предположить, что адиабатический потенциал, соответствующий высокочастотным колебаниям, не зависит от состояния возбужденного иона, и эти колебания не участвуют в формировании вибронного спектра и в достаточной степени локализованы, то безызлучательный переход можно рассматривать как перенос энергии от вибронного осциллятора к обертонам и составным частотам высокочастотных колебаний основы [3]. Если при разложении оператора электронно-колебательного взаимодействия по мультиполям можно ограничиться дипольным приближением, то вероятность безызлучательного перехода $k_б$ легко может быть рассчитана по известной формуле Ферстера для переноса энергии. Такой подход был успешно применен в [4, 5] для количественного расчета $k_б$ в ионах редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных металлов (ПМ) в растворах [6] и для предсказания порядка величины $k_б$ в ряде стекол, активированных ионами РЗЭ [7]. Причем оказалось, что в растворах учет вибронного взаимодействия при расчете $k_б$ необходим для систем со средней силой вибронной связи [6] и не существен в случае слабой вибронной связи [4]. В последнем случае в силу большой ангармоничности высокочастотных колебаний растворителя вклад вибронной части спектра люминесценции иона в интеграл перекрытия спектра люминесценции иона и спектра поглощения колебаний растворителя мал. Учет вибронного взаимодействия в ионе становится необходимым для правильного расчета $k_б$ в системах, где крутизна спадания интенсивности люминесценции в зависимости от частоты в области вибронных повторений сравнима или

меньше, чем крутизна спадания коэффициента поглощения обертонов колебаний окружения. В системах со слабой вибронной связью ошибка при расчете $k_б$ по индуктивно-резонансному механизму в модели разделенных колебаний и без учета вибронной связи в ионе должна возрастать по мере уменьшения ангармоничности и частоты наиболее высокочастотных колебаний основы. Из-за отсутствия данных о законе спадания интенсивности вибронного крыла люминесценции ионов в разных основах при расчете $k_б$ ионов РЗЭ в диполь-дипольном и квадруполь-дипольном приближении мы вынуждены будем ограничиться чисто электронным приближением и рассмотрим возможности применения этого приближения к кристаллам, частоты наиболее высокочастотных колебаний которых варьируются в несколько раз.

В данной работе теория индуктивно-резонансного переноса энергии использована для расчета вероятностей безызлучательных переходов в активированных ионами РЗЭ фосфатных стеклах состава $Ba(PO_3)_2$, кристаллах $YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$ и Y_2O_3.

Методика

Фосфатные стекла $Ba(PO_3)_2$, активированные ионами Pr^{3+} (0.45 мол%), Er^{3+} (0.45 мол%) и Ho^{3+} (0.11 мол %) были обезвожены в процессе варки тридцатиминутной продувкой аргоном. Контроль за концентрацией оставшейся воды осуществлялся по спектру ИК-поглощения стекла в области первого обертона. Концентрация была снижена до величин, не влияющих на $\tau_{люм}$ исследуемых образцов. Об этом свидетельствует тот факт, что $\tau_{люм}$ уровней $^4S_{3/2}$ и $^4I_{11/2}$ Er^{3+} в наших образцах, в осушенных фосфатных стеклах несколько другого состава [8] и в фосфатных кристаллах [9] близки (табл. 1). Переход $^4I_{11/2}$—

Таблица 1

Сравнение экспериментальных величин вероятностей безызлучательных переходов в ионах РЗЭ в фосфатном стекле $Ba(PO_3)_2$ и кристалле YPO_4 [7] с величинами, рассчитанными в диполь-дипольном и квадруполь-дипольном приближении

Электронный переход	ΔE, см$^{-1}$ стекло	$A^d_{изл}$, с$^{-1}$	$A^q_{изл}$, с$^{-1}$	$k_б^{qd} \cdot 10^{-5}$, с$^{-1}$	$k_б^{qd} \cdot 10^{-5}$, с$^{-1}$	$k_б^{эксп} \cdot 10^{-5}$, с$^{-1}$ стекло [а]	$k_б^{эксп} \cdot 10^{-5}$, с$^{-1}$ кристалл [б]
Pr^{3+} ($^3P_0 - {}^1D_2$)	3850	1.0	$7 \cdot 10^{-6}$	0.12	60	35 28 *	14
Er^{3+} ($^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$)	3870	18	$5 \cdot 10^{-7}$	4.1	10	9.0 10 [6]	2.0
Er^{3+} ($^4S_{3/2} - {}^4F_{9/2}$)	3030	0.5	—	1.1	—	15 26 [6]	13
Ho^{3+} ($^5S_2$, $^5F_4 - {}^5F_5$)	2960	9.0	$3 \cdot 10^{-6}$	26	1000	100 45 *	23
Ho^{3+} ($^5F_5 - {}^5I_4$)	2500	8.0[в]	$7 \cdot 10^{-10}$	600	7.0	60	—

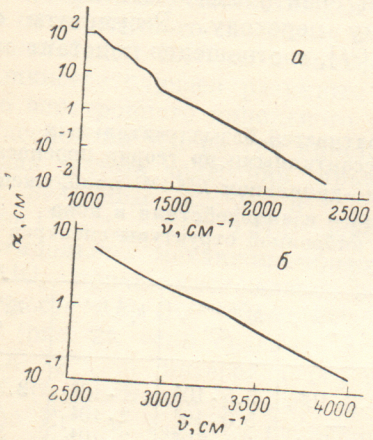
Примечание. [а] Звездочкой отмечены величины, полученные при 77 К. Остальные величины $k_б$ в стекле измерены при 300 К. [б] Все значения $k_б$ в кристалле взяты из [7], где они были измерены при 4.2 К. [в] Величина $A^d_{изл}$ этого перехода в стекле принята равной $A^d_{изл}$ в $YAlO_3$ [19].

$^4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} особо чувствителен к следам воды [10] из-за хорошего резонанса этого перехода с поглощением основного тона ОН-колебаний, поэтому нечувствительность этого перехода к остаточной воде в нашем стекле позволяет утверждать, что и для других переходов в исследуемых ионах нами получены надежные данные о влиянии основы на $\tau_{люм}$ ионов. Орто-алюминаты иттрия, активированные ионами Er^{3+} (0.5 и 1 ат%), были выращены по методу Чохральского. $\tau_{люм}$ Ho^{3+} и Er^{3+} измерялось при возбуждении второй гармоникой неодимового лазера ЛТИПЧ-6, регистрация затухания люминесценции осуществлялась с помощью ФЭУ-83 и осциллографа С8-12, $\tau_{люм}$ уровня $^3P_0$ иона Pr^{3+} в фосфатном стекле было измерено методом однофотонного счета люминесценции на установке, описанной в [11].[1] Во всех исследованных системах

[1] Мы благодарны И. П. Котляру за предоставленную нам возможность провести это измерение.

$\tau_{люм} \simeq 1/k_б$. Согласно [8], в области используемых концентраций ионов нет необходимости рассматривать влияние межионного взаимодействия на $\tau_{люм}$ ионов. При расчете величины $k_б$ по формуле Ферстера или аналогичной ей формуле Галанина—Франка (1) необходимо знать спектр поглощения основы в области частоты безызлучательного электронного перехода и спектр люминесценции, соответствующий этому переходу. Спектры поглощения основы были измерены в ИК области на спектрофотометрах Specord-75IR и Cary-17 в наборах образцов разной толщины (рис. 1). Поглощение кристалла $YAlO_3$ измерено в образцах толщиной от 0.02 до 4.7 см. Для анизотропного кристалла $YAlO_3$ поглощение было измерено в двух доступных для измерения в наших образцах направлениях (перпендикулярно и параллельно оси роста кристалла). Существенных различий в величинах коэффициента поглощения основы в этих двух направлениях не отмечается.

Для большей полноты картины исследование безызлучательных переходов в ионах РЗЭ, введенных в кристалл $YAlO_3$, было дополнено экспериментальными данными о безызлучательных переходах в ионах РЗЭ в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ [12] и Y_2O_3 [13]. Расчет ионов РЗЭ в этих матрицах проводился на основе данных об их спектрах поглощения [14, 15]. Причем спектр поглощения кристаллов в области частот, бóльших удвоенной частоты высокочастотного колебания основы (рис. 1), прилично описывается линейной зависимостью $\lg\alpha$ от частоты, что позволяет аппроксимировать спектр в область, недоступную для измерения в образцах имеющейся толщины. Для расчета безызлучательной вероятности электронного перехода необходимо знать величину соответствующей излучательной вероятности $A_{изл}$. $A^{d}_{изл}$ для электрических дипольных переходов были рассчитаны на основании теории Джадда—Офельта [16, 17]. При расчете использовались спектры поглощения ионов РЗЭ в исследуемых образцах, измеренные на спектрофотометре Cary-17, а также величины матричных элементов $U^{(\lambda)}$ для Er^{3+} [18], Ho^{3+} [19], Eu^{3+} [20], Pr^{3+} [21] и феноменологические параметры Джадда, рассчитанные для некоторых ионов в кристаллах $YAlO_3$ [22] и фосфатных стеклах [23]. Форма полосы люминесценции $I^{н}(\tilde{\nu})$ исследуемого электронного перехода аппроксимировалась в стеклах равнобедренным треугольником, а в кристаллах — прямоугольником с шириной основания, равной при низкой температуре величине штарковского расщепления нижнего уровня.



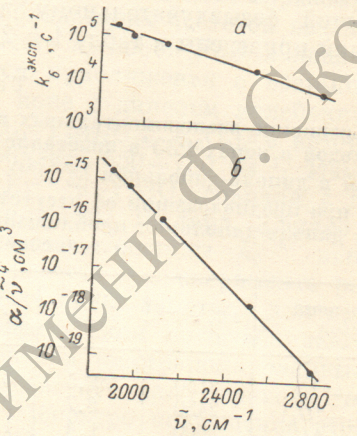


Рис. 1. Спектры многофононного поглощения исследуемых основ при 293 К.
а — кристалл $YAlO_3$, *б* — стекло $Ba(PO_3)_2$.

Рис. 2. Сопоставление зависимости от энергетической щели между ближайшими уровнями константы безызлучательного перехода в ионах РЗЭ в кристаллах Y_2O_3 (*а*) и интеграла перекрытия спектра люминесценции иона и спектра поглощения основы (*б*).

Результаты и их обсуждение

Мы провели сопоставление экспериментальных данных о $k_б$ ионов РЗЭ в фосфатном стекле и $YAlO_3$ и расчета $k_б$ по теории переноса энергии на колебания среды в диполь-дипольном и квадруполь-дипольном приближении при предположении о чисто электронной природе перехода в доноре.

В диполь-дипольном приближении $k_б$ было рассчитано по формуле Галанина—Франка, аналогичной формуле Ферстера и описывающей затухание диполя в непрерывной поглощающей среде

$$k_б = \frac{A^d_{изл}}{16\pi^4 n^4 a^3} \int I^н(\tilde{\nu})\, \alpha(\tilde{\nu})\, \tilde{\nu}^{-4}\, d\tilde{\nu}, \qquad (1)$$

где $a=2.5$ Å — радиус начальной непоглощающей сферы, равный расстоянию РЗЭ—кислород, $\alpha(\tilde{\nu})$ — линейный коэффициент поглощения среды в области электронного перехода, $I^н(\tilde{\nu})$ — нормированный спектр люминесценции, соответствующий безызлучательному электронному переходу. Результаты этих вычислений приведены в табл. 1 и 2. Согласно [24], соотношение констант пере-

Таблица 2

Сравнение экспериментальных величин вероятностей безызлучательных переходов в ионах РЗЭ в кристалле $YAlO_3$ с рассчитанными по теории переноса энергии в диполь-дипольном $k_б^{dd\ (эл)}$ и квадруполь-дипольном $k_б^{qd\ (эл)}$ приближении при предположении об отсутствии вибронного взаимодействия в ионе и в диполь-дипольном приближении с учетом вибронной структуры спектров люминесценции ионов $k_б^{dd\ (вибр)}$

Электронный переход	ΔE, см$^{-1}$	$A^d_{изл}$, с$^{-1}$	$A^q_{изл}$, с$^{-1}$	$k_б^{dd\ (вибр)}$, с$^{-1}$	$k_б^{dd\ (эл)}$, с$^{-1}$	$k_б^{qd\ (эл)}$, с$^{-1}$	$k_б^{эксп}$ *, с$^{-1}$
Ho^{3+} ($^5F_5$—$^5I_4$)	2150	8.5	$6.0\cdot10^{-10}$	$3.3\cdot10^6$	$5.5\cdot10^4$	$1\cdot10^3$	$3.3\cdot10^5$
Eu^{3+} ($^5D_2$—$^5D_1$)	2450	8.7	$2.0\cdot10^{-7}$	—	$5.0\cdot10^3$	$2\cdot10^4$	$4\cdot10^4$
Er^{3+} ($^4F_{9/2}$—$^4I_{9/2}$)	2600	1.4	$1.4\cdot10^{-6}$	$1.6\cdot10^4$	$1.5\cdot10^2$	$2\cdot10^4$	$5\cdot10^4$
Er^{3+} ($^4S_{3/2}$—$^4F_{9/2}$)	3000	0.8	—	$9.0\cdot10^2$	4.0	—	$4\cdot10^3$
Ho^{3+} ($^5I_6$—$^5I_7$)	3250	49	$3.0\cdot10^{-7}$	$5.1\cdot10^3$	45	30	$1.8\cdot10^3$
Er^{3+} ($^4I_{11/2}$—$^4I_{13/2}$)	3500	25	$1.1\cdot10^{-6}$	62	4.0	16	$6\cdot10^2$

Примечание. * Для Ho^{3+} и Eu^{3+} величины $k_б^{эксп}$ взяты из [29].

носа энергии по диполь-дипольному (dd) и квадруполь-дипольному (qd) механизму приближенно описывается формулой

$$k_б^{qd} \approx \frac{A^q_{изл} k_б^{dd}}{A^d_{изл} a^2 \tilde{\nu}^2}, \qquad (2)$$

где $A^q_{изл}$ — излучательная вероятность соответствующего квадрупольного перехода, рассчитанная по формуле [25, 26]

$$A^q_{изл} = \frac{8\pi^2 e^2}{mc} \tilde{\nu}^5 n\,(n^2+2)\,\frac{1}{2J'+1}\, T_2^{(1)} \langle \psi_{J'} \| U^{(2)} \| \psi_J \rangle^2, \qquad (3)$$

где

$$T_2' = \frac{112}{225}\frac{\pi^3}{\beta}\, a_0^3 \langle f | r^2/a_0^2 | f \rangle^2.$$

В этих формулах a_0 — боровский радиус, β — константа тонкой структуры ($1/\beta=137$), величины радиальных интегралов $\langle r^2/a_0^2 \rangle$ взяты из [25], $\langle U^{(2)} \rangle$ — матричные элементы единичных тензорных операторов [18–21], J' — полный момент возбужденного состояния иона. Результаты вычислений по формулам (2) и (3) приведены в табл. 1 и 2.

Наблюдаемая близость величин $k_б$ ионов Pr^{3+}, Er^{3+} и Ho^{3+} в фосфатных стеклах и кристаллах [9] вполне оправдана с позиций механизма переноса энергии для переходов в области обертонов высокочастотных колебаний $P=O$

групп (т. е. для $\Delta E > 2200$ см$^{-1}$), поскольку переход к кристаллической матрице не приводит к значительным изменениям спектра основы [27, 28], происходит лишь структуризация полос поглощения в этой области. Для четырех из пяти исследованных переходов (табл. 1) dd приближение дает приличное согласие с экспериментом. Согласие результатов расчета и эксперимента с точностью до порядка следует признать удовлетворительным, учитывая низкую точность расчета $A^d_{изл}$ слабых переходов в первом приближении по методу Джадда—Офельта и ошибки, вызванные нашим незнанием истинной формы полосы люминесценции перехода. К систематическому занижению $k_б^{dd}$ в 2—3 раза должен вести выбор радиуса начальной сферы равным длине связи ион РЗЭ—кислород, поскольку ближайшие колебательные осцилляторы находятся непосредственно на границе этой сферы, а не размазаны равномерно, как предполагает модель непрерывной среды. Ранее [5, 7] было показано, что dd приближение правильно, с точностью до порядка описывает величины $k_б$ в ионах Er^{3+} и Nd^{3+} в боратных, силикатных и германатных стеклах. Таким образом, независимо от агрегатного состояния в системах, обладающих частотой высокочастотных колебаний 1000 см и больше, при расчете $k_б$ ионов РЗЭ в подавляющем большинстве случаев разумным оказывается приближение о взаимодействии чисто электронного дипольного перехода в ионе с диполем колебаний среды.

Рассмотрим теперь три кристалла ($YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3), в которых предельная частота колебаний варьируется в области 550—750 см$^{-1}$. Измеренные нами величины $\tau_{люм}$ $^4S_{3/2}$ и $^4I_{11/2}$ уровней Er^{3+} в $YAlO_3$ совпали с данными Вебера [29], $\tau_{люм}$ Eu^{3+} и Ho^{3+} взяты из той же работы. Из табл. 2 видно, что оба мультипольных механизма плохо предсказывают величины $k_б^{эксп}$ ионов РЗЭ в $YAlO_3$, причем расхождение результатов расчета и эксперимента растет по мере роста ΔE. Эта тенденция становится еще более заметной для кристалла Y_2O_3 (рис. 2), если сравнить в полулогарифмическом масштабе зависимость от ΔE $k_б^{эксп}$ и интеграла перекрытия спектров (экстраполированные величины $\alpha(\tilde{\nu})$ кристалла Y_2O_3 взяты из [15]). Расчет $k_б^{dd}$ для перехода $^4S_{3/2}$—$^4F_{9/2}$ в ионе Er^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ на основе данных о спектре поглощения этого кристалла [14] и $A^d_{изл}$ перехода $^4S_{3/2}$—$^4F_{9/2}$ в $YAlO_3$ также дал значение $k_б$, заниженное по сравнению с экспериментальным [12] на 2 порядка. Таким образом, во всех трех кристаллах нарушается пропорциональность величин $k_б$ и интеграла перекрытия спектра люминесценции бесфононной линии перехода в ионе РЗЭ со спектром поглощения матрицы.

Следует отметить, что обе наблюдавшиеся нами тенденции в поведении $k_б^{расч}$ (ухудшение согласия с экспериментом по мере уменьшения частоты наиболее высокочастотного оптического фонона в ряду кристаллов и по мере роста энергетического зазора между уровнями для данного кристалла) прекрасно объясняются при предположении, что вибронный спектр вносит существенный вклад в интеграл перекрытия.

О необходимости учета вибронного крыла спектра люминесценции ионов РЗЭ в $YAlO_3$ свидетельствует наблюдавшаяся нами тенденция к более медленному спаданию интенсивности вибронного крыла в спектрах люминесценции и спектрах возбуждения люминесценции ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в этой основе по сравнению со спектром поглощения самой основы. В нашей следующей статье будет подробно обсужден способ расчета $k_б$ ионов РЗЭ в $YAlO_3$ с учетом экстраполированного в многофононную область вибронного крыла их спектров люминесценции. В табл. 2 приведены результаты этих расчетов для ионов Er^{3+} и Ho^{3+}. Как видно из таблицы, такой способ расчета дает согласие с экспериментом в пределах порядка. Подводя итог изложенному, можно сказать, что индуктивно-резонансная теория безызлучательных переходов позволяет предсказывать порядок величин $k_б$ ионов РЗЭ в основах с любой предельной частотой высокочастотного кванта. Однако модель взаимодействия с колебаниями основы чисто электронного перехода в ионе пригодна лишь для основ с сильно локализованными высокочастотными колебаниями с $h\tilde{\nu}_{кол} \leqslant 750$ см$^{-1}$ расчет $k_б$ требует учета взаимодействия вибронного перехода в ионе с колебаниями основы.

В заключение мы хотим поблагодарить В. Л. Ермолаева, стимулировавшего постановку этой работы.

Литература

[1] Ю. Е. Перлин. УФН, *80*, 553, 1963.
[2] T. Miyakawa, D. L. Dexter. Phys. Rev., *81*, 2961, 1970.
[3] В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Наука, Л., 1977.
[4] Е. Б. Свешникова, С. П. Наумов, Т. А. Шахвердов. Опт. и спектр., *42*, 920, 1977.
[5] Е. Б. Свешникова, Н. Т. Тимофеев, В. М. Злотарев. Изв. АН СССР, сер. физ., *44*, 722, 1980.
[6] V. L. Ermolaev, E. B. Sveshnikova. J. Luminesc., *20*, 387, 1979.
[7] V. L. Ermolaev, E. B. Sveshnikova. In: Ultrafast relaxation and secondary emission, 169. Tallin, 1978.
[8] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber. Phys. Rev. B, *16*, 10, 1977.
[9] E. D. Reed, H. W. Moos. Phys. Rev. B, *8*, 980, 1973.
[10] Н. Т. Тимофеев, Е. Б. Свешникова. Опт. и спектр., *51*, 833, 1981.
[11] В. Л. Ермолаев, И. П. Котляр, З. Н. Тураева, Т. А. Шахвердов. ЖПС, *32*, 869, 1980.
[12] Г. М. Зверев, Г. Я. Колодный, А. М. Онищенко. ЖЭТФ, *60*, 920, 1971.
[13] M. J. Weber. Phys. Rev., *171*, 283, 1968.
[14] G. A. Slack, D. W. Oliver, R. M. Chrenko, S. Roberts. Phys. Rev., *177*, 1308, 1969.
[15] J. A. Harrington, G. Greskovich. J. Appl. Phys., *48*, 1584, 1977.
[16] B. R. Judd. Phys. Rev., *127*, 750, 1962.
[17] G. S. Ofelt. J. Chem. Phys., *37*, 511, 1962.
[18] M. J. Weber. Phys. Rev., *157*, 262, 1967.
[19] M. J. Weber, B. Matsinger, V. L. Donlan, G. T. Jurrat. J. Chem. Phys., *57*, 562, 1972.
[20] H. M. Crosswhite. Optical properties of ions in crystals, N. Y., 1967.
[21] P. Pappalardo. J. Luminesc., *14*, 159, 1976.
[22] M. J. Weber, T. E. Varitimos, B. Matsinger. Phys. Rev. B, *8*, 47, 1973.
[23] R. Reisfeld. Structure and bonding, *22*, 123, 1975.
[24] В. М. Агранович, М. Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Наука, М., 1978.
[25] C. K. Jørgenson, B. R. Judd. Mol. Phys., *8*, 281, 1964.
[26] М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель. Изд. тех. теор. лит., М., 1953.
[27] A. J. Freeman, R. E. Watson. Phys. Rev., *127*, 2058, 1962.
[28] А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, А. К. Трофимов, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., *39*, 1106, 1970.
[29] M. J. Weber. Phys. Rev. B, *8*, 54, 1973.

Поступило в Редакцию 13 октября 1980 г.