

СЕЛЕКТИВНОЕ ЗАСЕЛЕНИЕ УРОВНЕЙ  
ВНУТРИ НЕОДНОРОДНОГО КОНТУРА  
ПРИ ПЕРЕДАЧЕ ВОЗБУЖДЕНИЙ ОТ  $Nd^{3+}$   
К  $Yb^{3+}$  В СТЕКЛЕ

А. К. Пржевуцкий

В спектрах поглощения и люминесценции фосфатных стекол, активированных иттербием и неодимом исследовались контуры полос, соответствующих резонансному переходу  ${}^2F_{5/2}(1) \leftrightarrow {}^2F_{7/2}(1)$  иона  $Yb^{3+}$ . Для образцов с малой концентрацией иттербия  $N_{Yb} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$  вид и положение контура в спектре люминесценции зависят от частоты возбуждающего света  $\nu_{\text{возб}}$ . Показано, что при передаче возбуждений от  $Nd^{3+}$  к  $Yb^{3+}$  имеет место селективное заселение ионов  $Yb^{3+}$  с разной энергией метастабильного уровня  ${}^2F_{5/2}(1)$ . У ионов  $Yb^{3+}$ , находящиеся в различных внутренних полях, энергия нижней штарковской компоненты термина  ${}^2F_{5/2}$  скоррелирована с энергией двух других компонент. Сделан вывод, что обнаруженное явление селективного заселения неоднородного контура может наблюдаться при сенсбилизации люминесценции любых неупорядоченных сред, когда ширины неоднородных контуров сравнимы с энергетическим зазором между уровнями донора и акцептора.

Характерная особенность спектров активированных стекол состоит в большом неоднородном уширении спектральных полос, причина которого заключается в различии локальных полей и энергетических уровней для отдельных ионов активатора. Перспективным методом исследования структуры оптических центров и процессов миграции энергии между ними является наблюдение люминесценции при селективной, неравномерной по неоднородному контуру, накачке. Обычно для этого применяется возбуждение монохроматическим светом [1, 2]. В настоящей работе показано, что неравномерное по контуру заселение уровней имеет место также в двухактивированных стеклах, когда накачка осуществляется за счет передачи возбуждений между разноименными редкоземельными ионами.

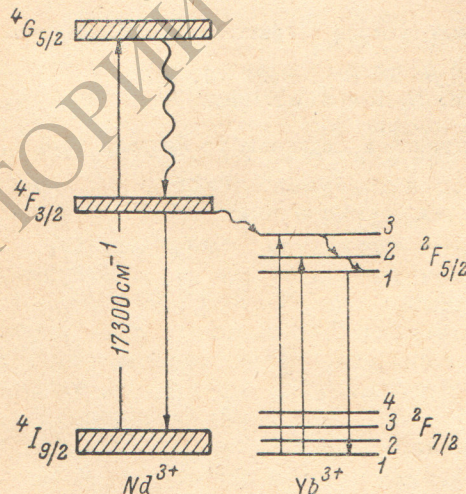


Рис. 1. Схема возбуждения резонансной люминесценции  $Yb^{3+}$ .

$T=4.2 \text{ К}$ . Штарковская структура для  $Nd^{3+}$  не изображена.

В спектрах поглощения и люминесценции фосфатных стекол, активированных иттербием, исследовались контуры полос, соответствующих резонансному переходу  ${}^2F_{5/2}(1) \leftrightarrow {}^2F_{7/2}(1)$  в ионе  $Yb^{3+}$  (рис. 1). Ряд стекол, кроме  $Yb^{3+}$ , содержал второй активатор  $Nd^{3+}$  для сенсбилизации свечения  $Yb^{3+}$ . Люминесценция возбуждалась светом иодной лампы накаливания, про-



пущенным через монохроматор МДР-2. Спектры поглощения и люминесценции регистрировались на спектрометре СДЛ-1 с линейной дисперсией  $16 \text{ \AA}/\text{мм}$ . При анализе спектров по оси ординат откладывались для поглощения сечение  $\sigma(\nu)$ , а для люминесценции относительное число фотонов, испускаемых в единичном интервале частот  $dn(\nu)/d\nu$ .

Обнаружено, что при возбуждении дваактивированных стекол в области поглощения  $\text{Nd}^{3+}$  светом с частотой  $\nu_{\text{возб.}} = 17\,300 \text{ см}^{-1}$  и последующей передаче энергии на  $\text{Yb}^{3+}$  контур резонансной полосы люминесценции итербия  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(1)$  не совпадает с контуром соответствующей полосы в спектре поглощения — сдвинут в высокочастотную сторону и имеет меньшую ширину (рис. 2). Несовпадение контуров позволяет сделать вывод, что при передаче энергии от  $\text{Nd}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$  имеет место селективное

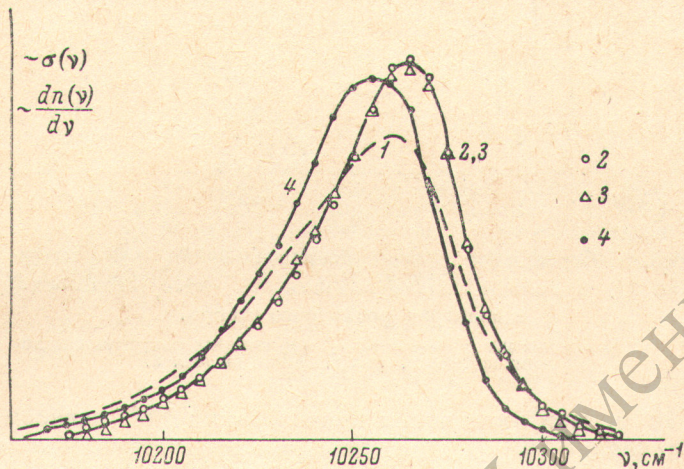


Рис. 2. Контурь полосы  ${}^2F_{5/2}(1) \leftrightarrow {}^2F_{7/2}(1)$  в спектрах поглощения (1) и люминесценции (2, 3, 4) итербия в фосфатном стекле.  
 2 —  $\nu_{\text{возб.}} = 17\,300 \text{ см}^{-1}$ ; 3 —  $\nu_{\text{возб.}} = 11\,000 \text{ см}^{-1}$ ; 4 —  $\nu_{\text{возб.}} = 10\,500 \text{ см}^{-1}$ ;  
 $T = 4.2 \text{ К}$  Контурь нормированы по площади.

заселение ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с разной энергией метастабильного уровня  ${}^2F_{5/2}(1)$ . В пределах неоднородного контура ионы с большей энергией состояния  ${}^2F_{5/2}(1)$  заселяются эффективнее, чем ионы с меньшей энергией.

Чтобы выяснить причину такого заселения, исследовались спектры люминесценции как одно-, так и дваактивированных стекол при возбуждении в пределах узкого спектрального интервала  $\Delta\lambda = 40 \text{ \AA}$ , центр которого  $\nu_{\text{возб.}}$  сканировался в области спектра поглощения  $\text{Yb}^{3+}$ . Оказалось, что при этом вид и положение контура полосы  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(1)$  зависят от  $\nu_{\text{возб.}}$ . Например, при  $\nu_{\text{возб.}} = 10\,850 \text{ см}^{-1}$  его максимум совпадает с максимумом полосы поглощения; при  $\nu_{\text{возб.}} = 10\,500 \text{ см}^{-1}$  смещен относительно полосы поглощения в сторону низких частот, а при  $\nu_{\text{возб.}} = 11\,000 \text{ см}^{-1}$  смещен в сторону высоких частот. В последнем случае контур полосы люминесценции имеет точно такой же вид и положение максимума, как и при возбуждении дваактивированных стекол в полосе поглощения  $\text{Nd}^{3+}$ . Отметим, что контур полосы поглощения  ${}^2F_{7/2}(1) \rightarrow {}^2F_{5/2}(1)$  не зависел ни от концентрации  $\text{Yb}^{3+}$ , ни от наличия второго активатора  $\text{Nd}^{3+}$ .

Зависимость контура полосы люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  от  $\nu_{\text{возб.}}$  говорит о том, что у ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в различных внутренних полях энергии нижнего шарковского уровня  ${}^2F_{5/2}(1)$  скоррелирована с энергией двух других уровней  ${}^2F_{5/2}(2)$  и  ${}^2F_{5/2}(3)$ .

Из факта совпадения контуров резонансной люминесценции при возбуждении в полосе поглощения  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\nu_{\text{возб.}} = 17\,300 \text{ см}^{-1}$ ) и при возбуждении в высокочастотный край спектра поглощения  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\nu_{\text{возб.}} = 11\,000 \text{ см}^{-1}$ ) следует, что энергия от ионов  $\text{Nd}^{3+}$  передается с большей вероятностью на ионы  $\text{Yb}^{3+}$ , у которых шарковская компонента  ${}^2F_{5/2}(3)$  имеет более



высокое положение по шкале энергий внутри неоднородного контура. Из рис. 3 видно, что это те ионы  $\text{Yb}^{3+}$ , у которых спектр поглощения больше всего перекрывается с спектром люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$ . Это согласуется с выводом теории сенсibilизированной люминесценции [3] о том, что число актов передачи с донора на акцептор пропорционально перекрытию спектров поглощения акцептора и люминесценции донора.

Все описанные выше свойства спектральных полос резонансного перехода  ${}^2F_{5/2}(1) \rightarrow {}^2F_{7/2}(1)$  наблюдаются как при  $T=4.2$  К, так и при 300 К, причем наиболее отчетливо у стекол с малой концентрацией иттербия

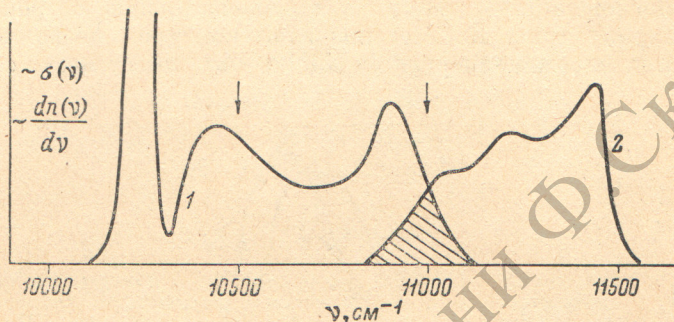


Рис. 3. Перекрытие полосы поглощения  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  иттербия (1) и полосы люминесценции  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  неодима (2) в спектрах фосфатного стекла.

$T=4.2$  К. Стрелками указаны  $\nu_{\text{возб.}}$ , при которых получены спектры люминесценции, изображенные на рис. 2.

( $N_{\text{Yb}} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). При увеличении концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  зависимость спектров люминесценции от  $\nu_{\text{возб.}}$  пропадает, что естественно объясняется выравниванием селективности заселения за счет миграции возбуждений по ионам  $\text{Yb}^{3+}$ . Для концентрированных образцов при  $T=300$  К контуры полос резонансного перехода в спектрах поглощения и люминесценции совпадают, а при  $T=4.2$  К полоса люминесценции сдвинута относительно полосы поглощения в низкочастотную сторону, так как миграция возбуждений идет более эффективно вниз по шкале энергии, чем вверх [4].

По-видимому, обнаруженное явление селективного заселения неоднородного контура при передаче возбуждений носит общий характер и может наблюдаться при сенсibilизации люминесценции любых неупорядоченных сред, когда ширины неоднородных контуров сравнимы с энергетическим зазором между уровнями донора и акцептора. Это явление наравне с возбуждением монохроматическим светом [1, 2] может быть использовано для оценки скорости миграции энергии между оптическими центрами.

Автор признателен М. Н. Толстому, Е. Д. Трифонову и А. С. Трошину за полезные обсуждения.

#### Литература

- [1] Ю. В. Денисов, В. А. Кизель. Опт. и спектр., 23, 472, 1967.
- [2] N. Montegi, S. Shiono ya. J. Luminescence, 8, 1, 1973.
- [3] D. L. Dexter. J. Chem. Phys., 21, 836, 1953.
- [4] Л. Е. Агеева, А. К. Пржевуцкий, М. Н. Толстой, В. Н. Шаповалов. ФТТ, 16, 1659, 1974.

Поступило в Редакцию 20 октября 1975 г.