

4. Аверкиев Н.С., Дьяконов М.И. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 5. С. 1118.
5. Furs A.N., Barkovsky L.M. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 1999. Vol. 1. P. 109.
6. Furs A.N., Barkovsky L.M. // Microwave and Opt. Technol. Lett. 1997. Vol. 14. P. 301.
7. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Мн., 1976.
8. Gleiter H. // Acta Materialia. 2000. Vol. 48. № 1. P. 1.

Поступила в редакцию 09.06.2003.

Владимир Михайлович Галынский – аспирант кафедры теоретической физики. Научный руководитель – А.Н. Фурс.

Александр Николаевич Фурс – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики.

УДК 535.37

*Д.С. УМРЕЙКО, В.В. СЫТЬКО, И.В. БАРСУКОВ,
Н.А. АЛЕШКЕВИЧ, В.И. ПОКАТАШКИН*

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ UO_2^{2+} В СОАКТИВИРОВАННЫХ UO_2^{2+} И Ln^{3+} ЛЮМИНОФОРАХ ПРИ БОЛЬШИХ ПЛОТНОСТЯХ МОЩНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

The effect of the induced absorption and excitation-radiation accumulation on the population of the lower excited state of uranyl complex has been considered.

Уранил UO_2^{2+} является эффективным сенсбилизатором люминесценции трехвалентных ионов редкоземельных элементов Ln^{3+} . Уже первые исследования переноса энергии электронного возбуждения от UO_2^{2+} к Ln^{3+} показали [1, 2], что его квантовая эффективность может достигать значений, близких к единице. Это обусловлено прежде всего преимущественным вкладом $U5f$ -электронов в образование нижних возбужденных (донорных) состояний ураниловых комплексов и f -природой акцепторных состояний Ln^{3+} [3–5].

Вопросам использования данного явления в материалах, соактивированных ионами UO_2^{2+} и Ln^{3+} , уделяется достаточно большое внимание. Рассматривается, в частности, возможность их применения в качестве оптических трансформаторов [4–7] и лазерных сред [8, 9], а также перспективность соактивированных UO_2^{2+} и Ln^{3+} апротонных жидкостей как генерационных материалов с ядерной накачкой [10, 11]. Другим из направлений является создание на их базе квантронов ОКГ с люминесцентными фильтрами и диффузно-люминесцентными покрытиями. В связи с этим возникает необходимость рассмотреть особенности преобразования энергии электронного возбуждения в уранил-лантанидной системе при высоких плотностях мощности возбуждения.

Нами исследована динамика населенности нижних электронных состояний активных ионов в соактивированных UO_2^{2+} и Ln^{3+} фосфатных системах при возбуждении импульсом лампы накачки, традиционно используемой в лазерной технике.

Имея в виду роль уранила как сенсбилизатора, для начала рассмотрим «пассивную» фосфатную матрицу, содержащую только ураниловые комплексы. Особенности люминесценции уранила при повышенных плотностях мощности возбуждения изучались Н.А. Толстым и А.П. Абрамовым [12, 13]. Ими было показано, что квантовый выход и время затухания лю-

минесценции уранила уменьшаются с увеличением интенсивности возбуждения, причем это не может быть связано с эффектами температурного и концентрационного тушения и просветления среды. Предполагалось, что наблюдаемое нелинейное тушение может быть обусловлено встречей мигрирующих возбуждений на одном центре свечения. Следуя логике работ [12, 13], мы дополнительно учтем возможность переходов с нижнего возбужденного состояния уранилового комплекса в более высоковозбужденные состояния.

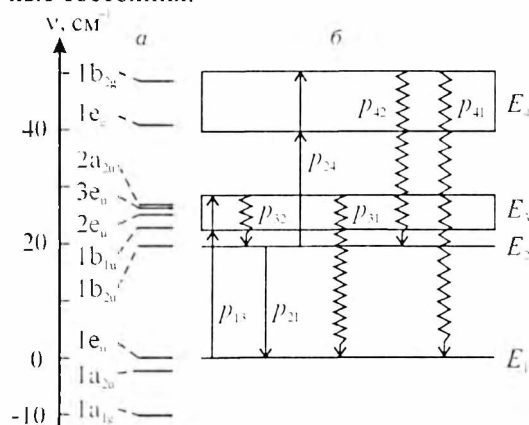


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней и обобщенная схема электронных состояний комплексов уранила в фосфатных системах

Для дальнейшего рассмотрения обратимся к особенностям электронного строения и оптическим свойствам ураниловых комплексов в фосфатных системах (рис. 1). Согласно [4, 14–16] в спектральном диапазоне $19\,000 \div 30\,000 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются запрещенные по правилу Лaporte переходы с верхней заполненной ($1e_u$) молекулярной орбитали (МО) уранилового комплекса на подсистему орбиталей ($1b_{2u}$, $1b_{1u}$, $2e_u$, $3e_u$ и $2a_{2u}$), образованных 5f-электронами урана. Переходы в ближней УФ-области (примерно

$30\,000 \div 40\,000 \text{ см}^{-1}$) связаны с возбуждением электронов с более глубокой валентной МО ($1a_{1g}$) на ту же подсистему МО U5f-характера. Разрешенные электронные переходы с верхней заполненной МО наблюдаются в диапазоне частот свыше $40\,000 \text{ см}^{-1}$. При анализе заселенности люминесцентного состояния уранилового комплекса мы воспользуемся моделью четырех-уровневой схемы, показанной на рис. 1. Здесь уровень E_1 соответствует основному состоянию уранилового комплекса, E_2 – нижнему возбужденному состоянию; E_3 и E_4 условно представляют подсистемы высоковозбужденных вибронных состояний. При этом учтем, что длительность импульса накачки соизмерима со временем жизни нижнего возбужденного состояния уранила.

Тогда можно полагать, что заселенность нижнего возбужденного состояния E_2 будет дополнительно зависеть от следующих процессов. Прежде всего это наведенное поглощение (переходы $E_2 \rightarrow E_4$) и последующая релаксация ($E_4 \rightarrow E_2$):

$$\left(\frac{dn_2}{dt} \right)_{2 \leftrightarrow 4} = -(n_2 - n_4) \int \epsilon_2(\nu) P(t, \nu) d\nu,$$

где $P(\nu, t)$ – спектрально-временное распределение плотности мощности возбуждения, $\epsilon_2(\nu)$ – сечение поглощения с уровня E_2 . Затем необходимо учесть перепоглощение люминесценции:

$$\left(\frac{dn_2}{dt} \right)_{2(2 \leftrightarrow 4)} = -n_2 (n_2 - n_4) \frac{\eta \delta}{\tau_2} \int \epsilon_2(\nu) I(\nu) d\nu,$$

где τ_2 и η – время жизни и квантовый выход люминесценции соответственно, $I(v)$ – нормированное спектральное распределение мощности люминесценции ($\int I(v)dv=1$), δ – параметр формы, зависящий от соотношения длины и поперечного сечения образца. Третий фактор, обуславливающий «дополнительное» заселение состояния E_2 , связан с миграцией электронного возбуждения по ураниловым комплексам, приводящей к аккумуляции возбуждения активным центром (процесс типа $*\text{UO}_2^{2+} + *\text{UO}_2^{2+} \rightarrow **\text{UO}_2^{2+} + \text{UO}_2^{2+}$):

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{2 \rightarrow 2} = -\eta_{\text{UU}} n_2^2,$$

где η_{UU} – коэффициент аккумуляции возбуждения активным центром.

Если пренебречь процессами вынужденного испускания (что экспериментально оправдано) и учесть, что в реальной ситуации время жизни нижнего возбужденного состояния соизмеримо с длительностью импульса накачки, то

$$\frac{dn_2}{dt} = \left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{2 \leftrightarrow 4} + \left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{2(2 \leftrightarrow 4)} + \left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{2 \rightarrow 2} + p_{32}n_3 + p_{42}n_4, \quad (1)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -p_{32}n_3 + n_1 \int \varepsilon_1(v)P(t,v)dv, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_4}{dt} = & -p_{41}n_4 - p_{42}n_4 + (n_2 - n_4) \int \varepsilon_2(v)P(t,v)dv + \\ & + (n_2 - n_4)n_2 \frac{\eta\delta}{\tau_2} \int \varepsilon_2(v)I(v)dv + \eta_{\text{UU}}n_2^2, \end{aligned} \quad (3)$$

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = n_0,$$

где p_{ij} – скорость перехода $i \rightarrow j$, $\varepsilon_1(v)$ – сечение поглощения с уровня E_1 .

Решение системы уравнений (1)–(3) для простейшего случая П-образной накачки позволяет оценить максимальную заселенность люминесцентного состояния активного центра. Для упрощения решения целесообразно учесть следующие эмпирические данные. Оценки времен жизни высоковозбужденных состояний (типа E_3 и E_4 на рис. 1) [4] и прямые измерения показывают, что при комнатных температурах скорости безызлучательной дезактивации $p_{42} \approx p_{32} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$, $p_{41} \approx p_{31} \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$. При этом удовлетворяются условия

$$\int \varepsilon_k(v)P(v)dv < p_{ij}, \quad k=1,2; \quad i=3,4; \quad j=0,2.$$

Тогда

$$n_2^* \cong \frac{-[1/\tau_2 + A] + \{[1/\tau_2 + A]^2 + 4BCn_0\}^{1/2}}{2C},$$

где параметры A , B и C связаны с микро- и макропараметрами рассматриваемой системы и мощностью накачки уравнениями

$$\begin{aligned} A = & \frac{p_{41}}{p_{41} + p_{42}} \int \varepsilon_2(v)P(v)dv, \\ B = & \int \varepsilon_1(v)P(v)dv, \end{aligned}$$

$$C = \frac{\eta\delta}{\tau_2} \frac{p_{41}}{p_{41} + p_{42}} \int \varepsilon_2(v)I(v)dv + \eta_{\text{UU}} \left(1 + \frac{p_{41}}{p_{41} + p_{42}}\right) = C_1 + C_2. \quad (4)$$

Здесь отношение $p_{41}/(p_{41}+p_{42})$ определяет квантовую эффективность дезактивации высоковозбужденных состояний, не приводящих к «дополнитель-

ному» заселению нижнего возбужденного состояния активного центра. Параметры A и B характеризуют процессы наведенного поглощения и поглощения из основного состояния. Первое слагаемое параметра C в (4) учитывает перепоглощение люминесценции образца, второе – аккумуляцию возбуждения. Для образца цезиевого уранилфосфатного стекла диаметром 1,5 см и толщиной 0,5 см при концентрации ионов уранила $n_0=5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ получены следующие оценки численных значений параметров при интегральной по спектру плотности мощности накачки $P_{\Pi} \approx 2 \cdot 10^{23} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$ и температуре $T=293 \text{ К}$: $\tau_2=4 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, $\eta=0,3$, $A \sim 10^{-19} \text{ см}^2$, $B \sim 10^{-19} \text{ см}^2$, $C_1 \sim 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$, $C_2 \sim 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$.

В системе $\text{UO}_2^{2+}-\text{Ln}^{3+}$ появляются дополнительные стоки энергии возбуждения уранилового комплекса, что существенно меняет характер рассмотренных процессов. Высокая эффективность переноса энергии возбуждения по типу $^* \text{UO}_2^{2+} + \text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + ^* \text{Ln}^{3+}$ обуславливает резкое сокращение времени жизни нижнего возбужденного состояния. Это приводит к различному влиянию процессов поглощения из основного и первого возбужденного состояний уранилового комплекса на заселенность нижнего возбужденного состояния UO_2^{2+} :

$$n_2^* \cong \frac{\{[1/\tau_2 + A + D]^2 + 4BC'n_0\}^{1/2} - 1/\tau_2 + A + D}{2C'}, \quad (5)$$

где

$$D \cong \frac{p_{41}}{p_{41} + p_{42}} \left[n_2^{(a)} \frac{\delta}{\tau_a} \int \epsilon_2(\nu) I_a(\nu) d\nu + \eta_{\text{ULn}} \right],$$

η_{ULn} – коэффициент аккумуляции возбуждения в паре $^* \text{UO}_2^{2+}-^* \text{Ln}^{3+}$, индекс (а) означает акцептор, выражение для C' соответствует выражению для C [11], но вместо τ_2 берется естественное время жизни $\tau_2^{(0)}$ нижнего возбужденного состояния уранила. Вследствие высокой эффективности переноса энергии от UO_2^{2+} к Ln^{3+} $\tau_2 \ll \tau_a$, причем при соотношении активных ионов $\text{UO}_2^{2+}:\text{Ln}^{3+} \leq 1:1$ влиянием перепоглощения люминесценции Ln^{3+} можно пренебречь. Тогда для диапазона плотности мощности возбуждения, удовлетворяющей условию

$$[1/\tau_2 + A + D]^2 \gg 4BC'n_0,$$

выражение (5) может быть представлено в более простом виде:

$$n_2^* \cong \frac{n_0 B}{\tau_2^{-1} + A + \eta_{\text{ULn}} \frac{p_{41}}{p_{41} + p_{42}} n^{(a)}}.$$

Экспериментальная проверка полученных соотношений (рис. 2) проводилась на соактивированных UO_2^{2+} и Eu^{3+} цезиевых фосфатных стеклах с содержанием активных ионов 2 и 4 % соответственно. Образцы изготавливались в виде цилиндров диаметром 15 мм и длиной 5, 8 и 15 мм. Возбуждение осуществлялось излучением ксеноновой лампы ИФП-800 через фильтр СС-8 (диапазон возбуждения – $20\,000 \div 30\,000 \text{ см}^{-1}$). Измерения проводились на автоматизированном спектрофотометре на базе КСВУ-12 с ФЭУ-84 с временным разрешением 200 нс. В качестве зондирующего использовалось монохроматизированное (через монохроматор МДР-4) излучение ксеноновой лампы ДКСШ-1000.

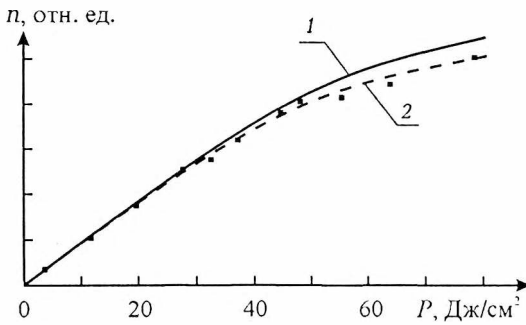


Рис. 2. Зависимость заселенности нижнего возбужденного состояния уранилового комплекса в цезиевом уранилфосфатном стекле, соактивированном Eu^{3+} , от плотности мощности возбуждения P : 1 – расчет, 2 – эксперимент

Из экспериментальных данных следует, что длина образца практически не влияет на насыщение населенности донорного состояния UO_2^{2+} , что свидетельствует о незначительном вкладе перепоглощения люминесценции. Примерно до 40 Дж/см^2 населенность донорного состояния UO_2^{2+} пропорциональна плотности мощности накачки, т. е. наведенное поглощение не является существенным. В то же время при наличии акцепторов порог насыщения заселенности нижнего возбужденного состояния доноров UO_2^{2+} повышается на порядок и более (в зависимости от концентрации активных ионов).

Таким образом, при соактивации пассивной среды ионами UO_2^{2+} и Ln^{3+} , удовлетворяющими условиям переноса энергии возбуждения $*\text{UO}_2^{2+} + \text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + *\text{Ln}^{3+}$, наблюдается резкое уменьшение эффективности наведенного поглощения и его влияния на заселенность нижнего возбужденного («донорного» по отношению к Ln^{3+}) состояния UO_2^{2+} . Это позволяет рассматривать соактивированные UO_2^{2+} и Ln^{3+} материалы в качестве перспективных люминесцентных преобразователей для систем оптической накачки ОКГ.

1. De Shazer L.G., Cabezas A.J. // Proc. IEEE. 1964. Vol. 52. P. 1355.

2. Gandy H.W., Ginter R.J., Weller J. // Appl. Phys. Lett. 1964. Vol. 4. P. 188.

3. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения: В 2 т. Мн., 1981. Т. 1.

4. Сытько В.В., Умрейко Д.С. Фотоника соединений шестивалентного урана. Гомель, 2000.

5. Reisfeld R., Jorgensen C.K. Lasers and Excited States of Rare Earths. Berlin; Heidelberg; New York, 1977.

6. Reisfeld R., Kalisky Y. // Nature. 1980. Vol. 283. P. 281.

7. Сытько В.В., Алешкевич Н.И., Кайдала Ю.М. и др. // Геллотехника. 1989. № 5. С. 19.

8. Melamed N.T., Hirayama C., French P.W. // Appl. Phys. Lett. 1965. Vol. 6. P. 43.

9. Белокриницкий Н.С., Жаботинский М.Е., Мануильский А.Л. и др. // Докл. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 185. С. 557.

10. Дьяченко П.П., Калинин В.В., Серегина Е.А. Лазер на основе неорганической жидкости, легированной неодимом и уранилом. Обнинск, 1991.

11. Добровольский А.Ф., Дьяченко П.П., Серегина Е.А., Тихонов Г.В. Проблемы синтеза и генерационные свойства ураносодержащей неорганической жидкости на основе оксихлорида фосфора, активированного неодимом. Обнинск, 1994.

12. Толстой Н.А., Абрамов А.П. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. С. 496.

13. Толстой Н.А., Абрамов А.П. // Там же. 1966. Т. 21. С. 171.

14. Сытько В.В., Красилов Ю.И., Кузнецов Н.Т. и др. // Там же. 1985. Т. 59. С. 81.

15. Сытько В.В., Умрейко Д.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1998. Т. 65. С. 819.

16. Сытько В.В., Умрейко Д.С. // Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем / Под ред. Е.С. Воропая и др. Мн., 2002. С. 23.

Поступила в редакцию 16.06.2003.

Дмитрий Степанович Умрейко – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

Владимир Владимирович Сытько – доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики ГГУ им. Ф. Скорины.

Иван Владимирович Барсуков – младший научный сотрудник кафедры оптики ГГУ им. Ф. Скорины.

Николай Александрович Алешикевич – кандидат физико-математических наук, и.о. доцента кафедры оптики ГГУ им. Ф. Скорины.

Виктор Иннокентьевич Покаташкин – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Национального научно-исследовательского центра мониторинга озоносферы БГУ.

УДК 547.572:535.217

А.И. СТАНКЕВИЧ, В.В. МОГИЛЬНЫЙ

РЕЛЬЕФООБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ, СОДЕРЖАЩИХ ФОТОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ АРОМАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

Photoreduction of aromatic ketones in polymeric matrices initiates a formation of surface photorelieves under thermal annealing. We have revealed that polymeric layers containing aromatic ketones of planar molecular structure (xanthone, anthrone) can demonstrate a transformation of positive photorelief to negative one. This phenomenon occurs at annealing temperatures close to vitrification temperature of polymeric matrix and improves a reproducibility of high spatial frequencies of periodic photorelieves.

Релаксационные рельефы образуются на поверхности фоточувствительных полимерных слоев под воздействием неоднородной деформации материала при термическом отжиге после экспонирования [1–3]. Технологическая простота получения фоторельефов позволяет рассчитывать на их применение для записи рельефно-фазовых голограмм и формирования других оптических элементов.

Поверхностные фоторельефы формируются в результате термоактивируемой релаксации неравновесных центров фотопродукта и его полимерного окружения в экспонированном материале. Для инициирования рельефообразования необходимо существенное изменение молекулярной геометрии при фотореакции. Оно достигается, в частности, изменением планарных молекулярных структур на объемные (фотодимеризация замещенных антраценов [1–3]) и раскрытием ненасыщенных связей (фотовосстановление ароматических кетонов [2]). Применение в рельефообразующих композициях фоточувствительных соединений, сочетающих названные свойства, способно повысить эффективность рельефообразования и чувствительность записи поверхностных фоторельефов.

Основными факторами, ограничивающими разрешение периодических релаксационных фоторельефов, являются возникающие в процессе отжига сдвиговые напряжения. Высокоэластичные полимерные матрицы позволяют повысить разрешение более чем на порядок, но способствуют развитию диффузии, вызывающей быструю деградацию рельефа [3]. Для получения устойчивых фоторельефов со значительной степенью разрешения необходимы материалы с высокой температурой стеклования, допускающие отжиг при близких к ней температурах и выше. К таким материалам относятся композиции фоточувствительных карбонильных соединений с полимерами, имеющими точку стеклования ~ 373 К.

Цель настоящей работы – повышение разрешения периодических релаксационных фоторельефов, возникающих в стеклообразных композициях на основе полиметилметакрилата (ПММА) с ароматическими кетонами пла-