

На рис. 2 представлено распределение поверхностной плотности фиктивных магнитных зарядов от координат x , y для магнитной системы типа I. Явно прослеживается небольшая асимметрия в распределении σ относительно симметрии магнитной системы, что обусловлено технологическими параметрами магнитов и точностью сборки магнитной системы. Даже зазоры в несколько микрон, перекосы в месте контакта магнит — магнитная арматура способны изменить распределение поверхностной плотности фиктивных магнитных зарядов, а следовательно, исказить индукцию в рабочем зазоре датчика. Определение σ и V_x , V_y , V_z позволяет обосновывать критерии технологических допусков системы, размещения арматуры совместно с магнитами и требования к последним.

На рис. 3 представлены расчетные и экспериментальные зависимости сигнала с элемента Холла и составляющей индукции V_z от координаты x . Различие между расчетами и экспериментальными данными не превышает 5—7%. Таким образом, предложенный способ расчета характеристик датчиков целесообразно применять как при оптимизации параметров магнитных систем, так и при разработке конструкторской документации и технологических допусков при сборке датчика.

1. Прокошин В. И., Шепелевич В. Г., Ярмолович В. А. Устройства автоматики и робототехники на эффекте Холла: Учеб. пособие. Мн., 1991.

2. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М., 1974.

3. Прошкин В. В. // Приборостроение. 1990. № 9. С. 69.

4. Прокошин В. И., Васильев И. И., Шепелевич В. Г., Ярмолович В. А. // Приборы и системы управления. 1990. № 8. С. 31.

5. Коген-Далин В. В., Комаров Е. В. Расчет и испытание систем с постоянными магнитами. М., 1977.

6. Прокошин В. И., Ярмолович В. А., Рабкевич Т. М., Андалал Л. А. // Вести АН БССР. 1990. Сер. физ.-мат. наук. № 3. С. 98.

Поступила в редакцию 21.03.94

УДК 535.37

Д. С. УМРЕЙКО, М. Ю. ПЕРШИНА,
В. В. СЫТЬКО, Н. А. АЛЕШКЕВИЧ

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ИОНОВ WO_2^{2+} И Tb^{3+}

The luminescence and kinetic characteristics of activated Tb^{3+} tungsten diophosphate glasses have been studied. It has been found the presence of electronic excitation energy transfer in a system $WO_2^{2+} \rightarrow Tb^{3+}$, which provides a high level of luminescence yield. Dissipation of Tb^{3+} ions excitation in turn occurs by resonance and diffusion mechanisms. Micro- and macroparameters of $Tb-Tm$ excitation have been determined.

Активированные трехвалентными ионами редкоземельных элементов (TR^{3+}) материалы представляют интерес в плане создания оптических трансформаторов, люминесцентных экранов, лазерных сред и т. д. Однако низкие значения коэффициентов поглощения в УФ области спектра у большинства из них приводят к необходимости использования sensibilized систем, в частности — соактивированных TR^{3+} и ионами уранила UO_2^{2+} [1—4]. Для них наблюдается люминесценция TR^{3+} с квантовым выходом, близким к единице, который реализуется за счет эффективного переноса энергии возбуждения от уранила к TR^{3+} . Одновременно обеспечиваются и высокие значения коэффициентов поглощения в области более $25\ 000\text{см}^{-1}$. В частности было показано [2—4], что в высококонцентрированных фосфатных материалах перенос энергии по каналу $\cdot UO_2^{2+} + TR^{3+} \rightarrow UO_2^{2+} + \cdot TR^{3+}$ характеризуется квантовой эффективностью порядка 0,8—0,9 и происходит по обменному механизму. В [5] исследована серия активированных Eu^{3+} вольфрамилфосфатных стекол с соотношением групп вольфрамила WO_2^{2+} к активатору в диапазоне от 0,5 до 2. Установлено наличие переноса энергии электронного возбуждения от WO_2^{2+} к Eu^{3+} с неэкспоненциальным затуханием люминесценции акцептора.

Настоящая работа посвящена исследованию люминесцентных свойств и процессов диссипации энергии электронного возбуждения в стеклах типа $(P_2O_5-K_2O-WO_3-Tb_2O_3)$. Стекла были синтезированы по методике [4] при соотношении ионов WO_2^{2+}/Tb^{3+} от 1:0,1 до 1:1,5. Спектры люминесценции и поглощения в области $14\,000-100\,000\text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрофотометрах ДФС-12, Spexord M 40 и ВМР-2. Кинетика затухания люминесценции исследовалась путем непосредственного наблюдения интенсивности свечения образцов на экране осциллографа с регистрацией сигнала фотоприемником ФЭУ-84 А (фронт затухания импульса анодного тока 18 нс на уровне 0,1). Возбуждение осуществлялось излучением азотного лазера с длительностью импульса 9 нс на уровне 0,1.

Типичным примером вольфрамилового соединения может служить кристалл цезий-вольфрамирлхлорида $Cs_2WO_2Cl_4$, в котором, в отличие от ближайшего уранилового аналога $Cs_2UO_2Cl_4$ с линейной группой $O=U=O$ [6], вольфрамовые атомы кислорода находятся в цис-положениях, а сами вольфрамовые квазиоктаэдр хаотически ориентированы в решетке кристалла [7]. Следует заметить, что для вольфрамира характерна нелинейность связей $O=W=O$ [8]. В кристаллах $Cs_2WO_2Cl_4$ при низких температурах наблюдается широкополосная люминесценция с максимумом около 16600 см^{-1} , характеризующаяся стоксовым сдвигом порядка 15000 см^{-1} и эффективным термотушением. Стеклообразные системы типа $K_2O-WO_3-P_2O_5$ [5] характеризуются люминесценцией вольфрамира, наблюдаемой при комнатных температурах с максимумом около 19800 см^{-1} при стоксовом сдвиге до 12500 см^{-1} . Наличие вольфрамиловых связей в деформированных октаэдрах в исследуемых стеклах подтверждается данными ИК спектроскопии и независимыми структурными исследованиями [9].

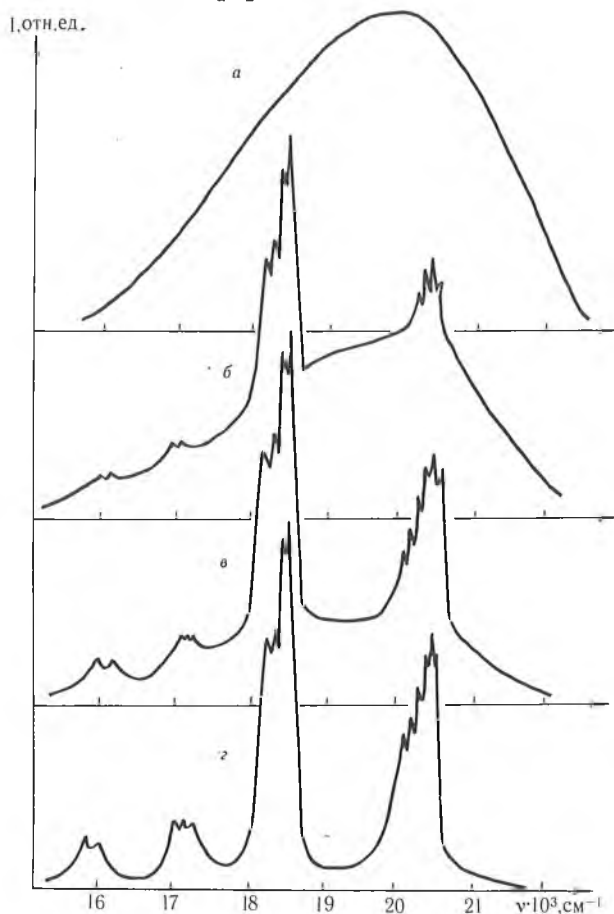


Рис. 1. Спектры люминесценции вольфрамирлфосфатных стекол соактивированных Tb при соотношении активных ионов $[WO_2^{2+}]:[Tb^{3+}]$:
 а - 1:0; б - 1:0,25; в - 1:0,5; г - 1:1

Для исследуемых калий — тербий — вольфрамилфосфатных стекол также свойственна широкополосная люминесценция вольфрамила с максимумом около 19900 см^{-1} , интенсивность которой изменяется в зависимости от соотношения в образце ионов WO_2^{2+} и Tb^{3+} (рис. 1). Увеличение концентрации Tb^{3+} в стеклах ведет к подавлению люминесценции WO_2^{2+} и росту интенсивности люминесценции тербия. При соотношении ионов $\text{WO}_2^{2+}/\text{Tb}^{3+} = 1:1$ и более люминесценция вольфрамила практически подавлена. Наблюдается только люминесценция Tb^{3+} , причем ее интенсивность более чем на порядок выше, чем у соответствующих калий — тербий — фосфатных стекол.

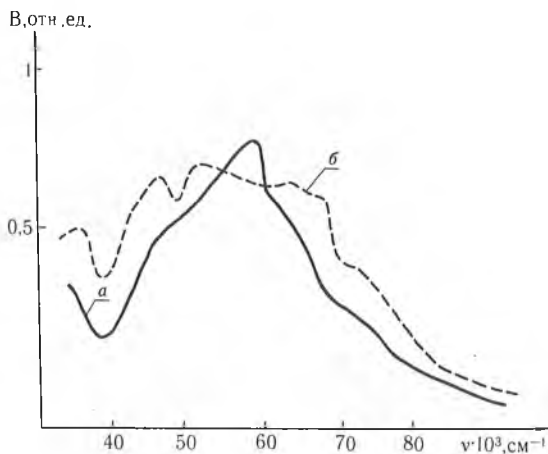


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции: *a* — вольфрамилфосфатных стекол; *b* — стекло, активированных Tb^{3+} при соотношении активных ионов (1:1)

На рис. 2 приведены спектры возбуждения люминесценции ионов WO_2^{2+} и Tb^{3+} в исследуемых стеклах. Подобие данных спектров свидетельствует о наличии безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от WO_2^{2+} к Tb^{3+} , наблюдавшегося ранее [5] в калиевых вольфрамилфосфатных стеклах, активированных Eu^{3+} .

Штарковская структура люминесцентных переходов Tb^{3+} в исследуемых стеклах обусловлена переходами с $^5\text{D}_4$ уровня на уровни $^7\text{F}_j$ мультиплета (см. таблицу). Доминирующими являются переходы $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$, $^7\text{F}_6$. Максимум интенсивности достигается в линии $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$, расщепляющейся на 4 компоненты. Характер расщепления и спектральное положение линий люминесценции Tb^{3+} практически не зависит от соотношения компонент стекла.

С целью определения возможных механизмов диссипации энергии электронного возбуждения в системе $\text{WO}_2^{2+} - \text{Tb}^{3+}$ нами была исследована кинетика затухания люминесценции донор (WO_2^{2+})-акцепторной (Tb^{3+}) пары в рассматриваемых стеклах. Оказалось, что в неактивированных стеклах затухание свечения WO_2^{2+} происходит по достаточно сложному закону. Здесь удается выделить только первую экспоненту с константой затухания $\tau = 114$ мкс. В целом же процесс высвечивания не может быть интерпретирован в рамках индуктивно-резонансных взаимодействий либо процессов с участием фононов. В активированных стеклах наличие переноса $\text{WO}_2^{2+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ приводит, аналогично [5], к увеличению скорости диссипации и возбуждения WO_2^{2+} при сохранении общего вида ее временной зависимости. В то время как в системе $\text{UO}_2^{2+} - \text{TR}^{3+}$ кривая разгорания люминесценции TR^{3+} зеркально симметрична кривой затухания свечения UO_2^{2+} , для исследуемых стекол разгорание люминесценции Tb^{3+} происходит за время, меньшее временного разрешения используемой аппаратуры. Таким образом, перенос энергии $\text{WO}_2^{2+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, очевидно, происходит по верхним возбужденным состояниям. К сожалению,

высокая степень перекрытия спектров люминесценции WO_2^{2+} и Tb^{3+} в данных стеклах не позволяет провести полные количественные измерения концентрационной зависимости кинетики люминесценции WO_2^{2+} . Тем не менее полученные данные дают основание полагать, что она аналогична наблюдаемой для активированных Eu^{3+} калий — вольфрамилфосфатных стекол [5].

Спектральное положение и относительные интенсивности люминесцентных переходов Tb^{3+} в калиевых вольфрамилфосфатных стеклах

λ , нм	ν , см^{-1}	Переход	I, отн. ед
487,9	20496	—	63
490,6	20383	—	68
491,4	20305	$^5\text{D}_4-^7\text{F}_6$	64
493,5	20263	—	56
495,8	20169	—	48
497,8	20088	—	42
542,1	18450	—	100
543,2	18416	$^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$	96
546,6	18308	—	73
547,9	18252	—	76
581,9	17185	$^5\text{D}_4-^7\text{F}_4$	20
585,0	17094	—	19
587,5	17021	—	18
615—630	16260— 15886	$^5\text{D}_4-^7\text{F}_3$	15

Сложный неэкспоненциальный характер кривых затухания люминесценции ионов Tb^{3+} , представленных на рис. 3, может быть описан в рамках подхода, принятого в [10]. При этом следует предположить, что должна существовать миграция по тербиевым активным ионам. Таким образом, в исследуемых стеклах часть из активных ионов Tb^{3+} должна выступать в качестве «вторичных» доноров.

Проведенный в [10] анализ процессов миграции энергии по активным центрам показывает его сильную зависимость от кристаллографических свойств основы и температуры, обусловленную значениями интегралов перекрытия взаимодействующих орбиталей. В рассматриваемом (см. рис. 1) случае особенности электронного строения активных ионов (при разупорядоченном характере матрицы) позволяют использовать «статистический вариант» описания кинетики преобразования энергии электронного возбуждения в ансамбле взаимодействующих частиц. При этом кинетика дезактивации возбужденных состояний донора претерпевает три стадии: упорядоченную (1), неупорядоченную (2) и диффузионную (3). Они аппроксимируются соответственно функциями вида:

$$N/N_0 = \exp(-W_m t), \quad t < t_1, \quad (1)$$

$$N/N_0 = \exp[-(W_N t)^{3/5}], \quad t_1 < t < t_2, \quad (2)$$

$$N/N_0 = (W_g t)^{-3/2}, \quad t > t_2. \quad (3)$$

Представив зависимость N/N_0 в спрямляющих координатах ($\ln[N/N_0]$, t для стадии (1), $\ln[N/N_0]$, $t^{3/5}$ для (2) и $[N/N_0]$, $t^{-3/2}$ для (3)), можно определить макропараметры, описывающие процессы миграции энергии возбуждения. Граничные времена t_1 и t_2 определяются по зависимостям $\lg[-\lg(N/N_0)]$, $\lg t$, и $\lg(N/N_0)$, $\lg t$ (см. рис. 3), а также по формуле $t_2 = 9W_N^{-1}$. Полученные результаты показывают, что в рассматриваемом случае распад возбужденных состояний Tb^{3+} реализуется через все указанные стадии.

Из рис. 3 видно, что на начальной стадии $t_1 < 45$ мкс процесс описывается прямой, тангенс угла наклона которой порядка 1. Скорость миграции энергии на упорядоченной стадии составляет $2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Вторая стадия процесса наблюдается в диапазоне 45—150 мкс и описывается прямой с $\text{tg } \varphi = 0,5$, что соответствует мультипольности взаимодействия $S = 6$ и характеризуется скоростью переноса $W_N = 5,6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Диффузи-

онная миграция наблюдается при временах более 150 мкс после снятия возбуждения и происходит со скоростью около 890 с^{-1} .

Установленный диполь-дипольный характер взаимодействия позволяет оценить микропараметр $C_{dd}(\text{Tb}-\text{Tb})$ и минимальное расстояние между взаимодействующими ионами $R_m(\text{Tb}-\text{Tb})$:

$$W_N^{1/2} = \gamma_N = 4 / 3\pi\Gamma (1 - 3/S) 2\chi NC_{dd}, \quad (4)$$

$$t_1 = R_m^3 / 2C_{dd} = t_0 / 2.$$

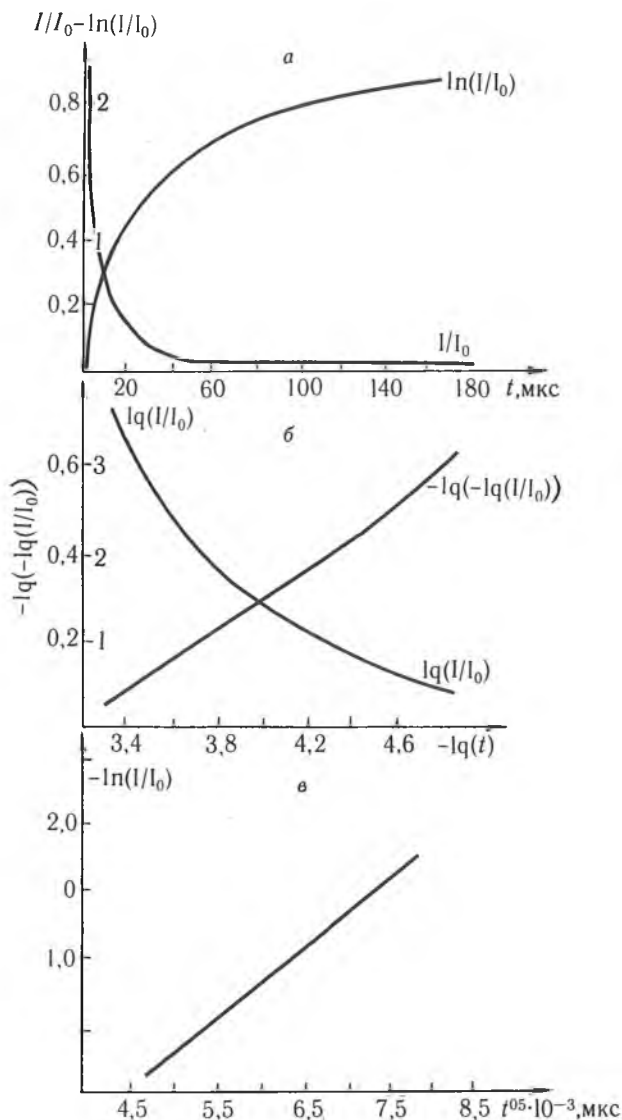


Рис. 3. Кривые затухания люминесценции Tb^{3+} в вольфрамил-фосфатных стеклах, построенные в различных осях координат: а - $[I/I_0, t]$, $[-\ln(I/I_0), t]$; б - $[\lg(I/I_0) - \lg(t)]$, $[-\lg(-\lg(I/I_0)) - \lg(t)]$; в - $[-\ln(I/I_0), t^{0.5}]$.

Для оптимальной, с точки зрения эффективности люминесценции, концентрации Tb^{3+} в стекле $N = 1,02 \cdot 10^{21}$ ион/см³, $C_{dd} = 2,45 \cdot 10^{-38} \text{ с}^{-1} \text{ см}^6$, $R_m = 1,14 \text{ нм}$, т. е. при высокой концентрации ионов Tb^{3+} в стекле,

взаимодействие между ними достаточно слабое. Это может быть обусловлено структурными особенностями стекла, где ионы «первичного» донора WO_2^{2+} находятся между «первичными» акцепторами Tb^{3+} , препятствуя миграции энергии между ними и обеспечивая при этом более 50 % дезактивации энергии возбуждения Tb^{3+} на упорядоченной стадии процесса.

Таким образом, в активированных Tb^{3+} калиевых вольфрамилфосфатных стеклах имеет место перенос энергии электронного возбуждения от WO_2^{2+} к Tb^{3+} с последующей миграцией по ионам Tb^{3+} . Концентрационное тушение люминесценции с уровня 5D_4 тербия осуществляется в рамках диполь-дипольных взаимодействий на минимальных расстояниях около 1 нм при концентрациях $1 \cdot 10^{21}$ ион/см³. Исследованные стекла могут служить в качестве люминесцентных преобразователей УФ и ВУФ излучения в излучение видимого диапазона.

1. Reischfeld R., Jorgensen C. K. Lasers and Excited States of Rare Earths. Berlin, 1977.

2. Сытько В. В., Красилов Ю. И., Алешкевич Н. И. и др. // Оптика и спектроскопия. 1985. № 59.

3. Сытько В. В., Алешкевич Н. И., Анисова Л. А. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. № 51.

4. Они же // Физика и химия стекла. 1991. № 17.

5. Алешкевич Н. И., Анисова Л. А., Першина М. Ю. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. № 50.

6. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Мн., 1981.

7. Blasse G., Dirksen G. J., Brixner L. H. // Mat. Res. Bull. 1985. № 20.

8. Харитонов Ю. Я., Буслаев Ю. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964.

9. Studer F., Le Bail A., Raveau D., Sol J. // St. Chem. 1986. № 63.

10. Алимов О. К., Ашуров М. Х., Басиев Т. Т. и др. // Тр. ИОФ АН СССР. 1987. № 9.

Поступила в редакцию 16.03.94.

УДК 535.35

Н. С. ОНИЩЕНКО

НЕМАРКОВСКАЯ МНОГОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО ВЫЖИГАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРОВАЛОВ: ПРИЛОЖЕНИЕ К НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ КРИСТАЛЛАМ РУБИНА

Stochastic theory of time-resolved hole burning in low-temperature ion-doped crystals is developed using the multiple stochastic jump processes to model the diphasing frequency fluctuations.

Нестационарное выжигание спектральных провалов (НВСП) в неоднородно уширенных спектрах является одним из важных направлений нестационарной когерентной спектроскопии.

Эксперименты по НВСП в низкотемпературных ионно-легированных кристаллах с высоким временным разрешением [1, 2] продемонстрировали многовременную динамику ядер решетки, спиновые перевороты которых оказывают дефазирующее воздействие на примесные ионы. Необходимо отметить, что в слабелегированных низкотемпературных примесных кристаллах причиной флуктуаций U^i частот переходов примесных ионов являются взаимные перевороты спинов ядер решетки [2], связанных с примесью супер-сверхтонким взаимодействием (ССТВ). При этом примесь, активно взаимодействуя со спинами ближайших к ней ядер решетки, существенно «отстраивает» собственные частоты их переходов (во внешнем постоянном магнитном поле) от частот переходов тех ядер, которые удалены от примесного иона. Вследствие этого резонансный обмен возбуждением между спинами ядер решетки из этих двух групп оказывается затрудненным и соответственно вокруг примесного иона образуется оболочка из «замороженных» ядер решетки («frozen core» [3]), перевороты спинов которых происходят сравнительно редко. В результате ССТВ «замороженных» ядер с примесным ионом его переходы оказываются квазистатически (гетерогенно [2]) уширенными. Перевороты спинов в «замороженной» оболочке обуславливают медлен-