

Т. М. Кожан, В. В. Кузнецова, И. И. Сергеев, В. С. Хоменко,
П. П. Першукевич, В. А. Чернявский

АНТИСТОКСОВА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РАЗМНОЖЕНИЕ ИК ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ОКСИХЛОРИДОВ ГАДОЛИНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ, ГОЛЬМИЕМ И ТУЛИЕМ

При возбуждении излучением, попадающим в область ИК полос спектра поглощения люминофоров на основе оксихлоридов и фторидов иттрия или гадолия, активированных ионами эрбия, гольмия и тулия, обнаруживается видимое свечение в зеленой (0,54 мкм), красной (0,65 мкм) или синей (0,46 мкм) областях спектра, характерное для люминесценции ионов активаторов и соответствующее переходам из высоких возбужденных состояний. Спектры возбуждения полос люминесценции совпадают с ИК полосами спектров поглощения редкоземельных ионов. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации активатора нелинейная. Свечение такого типа относится к антистоксовой люминесценции, обусловленной в одноактиваторных системах процессами межцентровой релаксации (кроссрелаксации), приводящей к суммированию низкоэнергетических состояний по механизму последовательной сенсбилизации.

При возбуждении УФ и видимым светом, соответствующим спектрам поглощения РЗИ наблюдается ИК люминесценция с высоким квантовым выходом, также обусловленным процессами кроссрелаксации, приводящей к размножению электронных ИК возбуждений.

В работах [1–7] проведены измерения зависимостей квантового выхода полос люминесценции от концентрации активатора и определены оптимальные составы как антистоксовых люминофоров, так и люминофоров с высоким квантовым выходом ИК люминесценции. Разработан количественный подход, позволяющий адекватно описывать процессы суммирования и размножения электронных возбуждений в кристаллических средах с редкоземельными активаторами.

Такие люминофоры используются для визуализации полей ИК излучения, соответствующего полосам спектра поглощения РЗИ. Сведения о люминофорах с высоким квантовым выходом люминесценции в ИК области могут быть использованы в лазерной технологии или для решения конкретных специальных задач.

На рис. 1 приведены экспериментально измеренные (*a*, *b*) и рассчитанные теоретически (*в*) концентрационные зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции ионов гольмия во фториде иттрия и

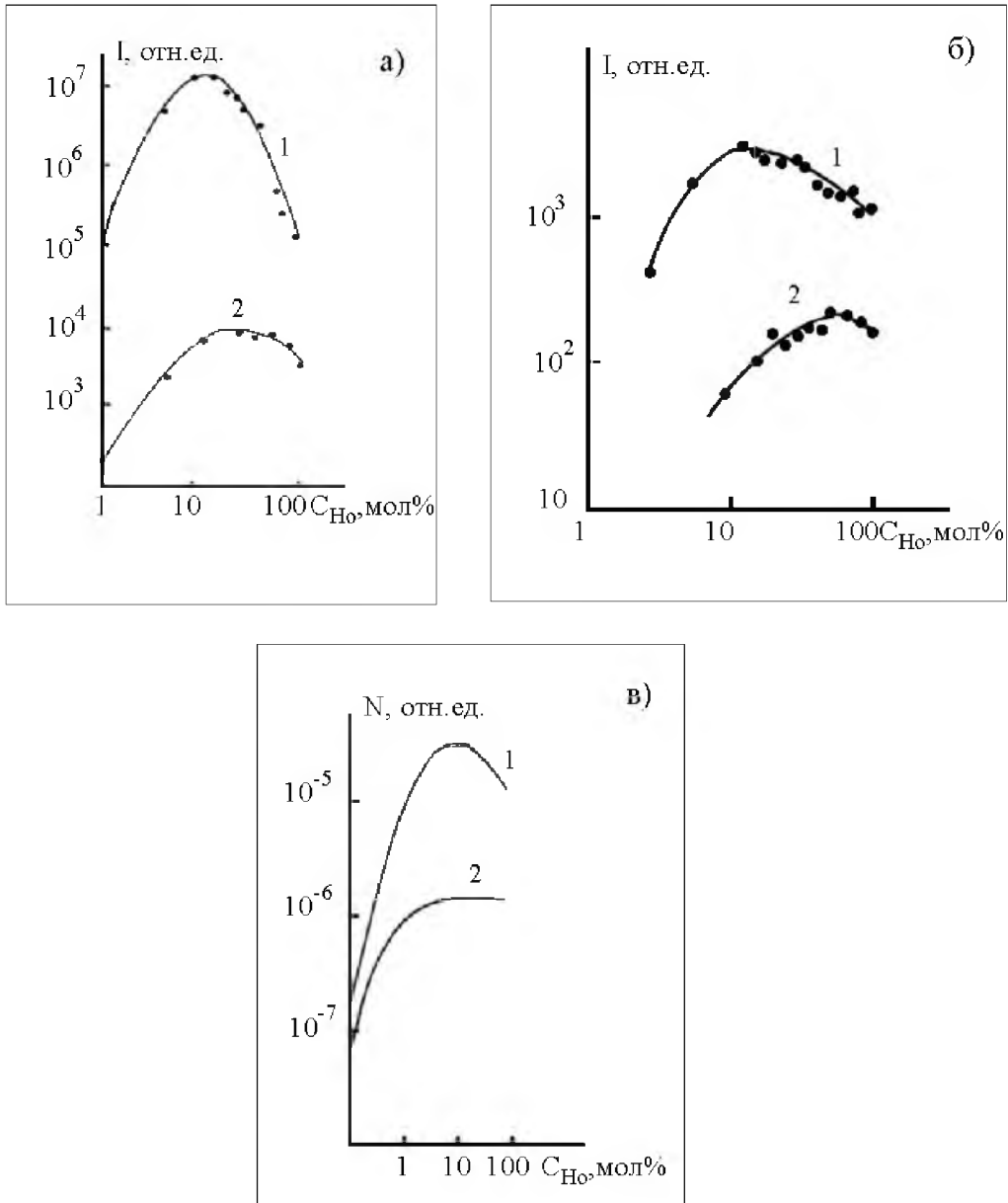


Рис.1. Экспериментально измеренные концентрационные зависимости интенсивности красной (1) и зеленой (2) полос антистоксовой люминесценции ионов Ho^{3+} во фториде иттрия при возбуждении в области 1,2 мкм (а) и в оксихлориде гадолиния при возбуждении в области 2,1 мкм (б); в – расчетные концентрационные зависимости заселенностей уровней 5F_5 (1) и 5S_2 (2) иона Ho^{3+} во фториде иттрия для возбуждения длиной волны 2,1 мкм

оксихлориде гадолиния при возбуждении в области 1,2 и 2,1 мкм. Расчетные зависимости для красной и зеленой полос антистоксовой люминесценции удовлетворительно согласуются с измеренными экспериментально. Следовательно, концентрационные эффекты в процессах ап-

конверсионного суммирования электронных возбуждений РЗИ вполне удовлетворительно описываются на основе учета парных кроссрелаксационных взаимодействий (кроссрелаксация «вверх»). Аналогичные зависимости были измерены экспериментально и рассчитаны теоретически также для ионов эрбия и тулия при возбуждении в ИК полосах их спектров поглощения.

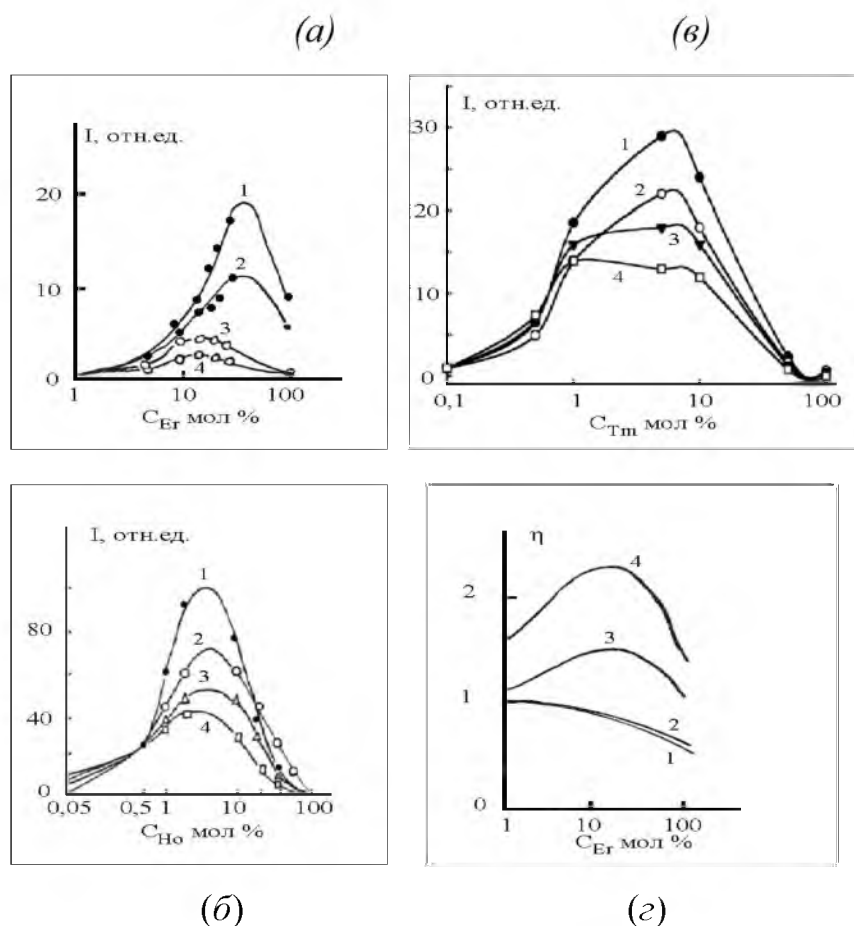


Рис.2. Концентрационные зависимости интенсивности ИК люминесценции ионов Er^{3+} (а) в $GdOCl$ в области 1,5 мкм (1, 2) и 1,0 мкм (3, 4) при $\lambda_{возб} = 366$ нм (1, 3), 381 нм (2, 4), люминесценции ионов Ho^{3+} (б) в $GdOCl$ в области 2,0 мкм при $\lambda_{возб} = 363$ нм (1), 389 нм (2), 546 нм (3), 651 нм (4), люминесценции ионов Tm^{3+} (в) в $GdOCl$ в области 1,8 мкм при $\lambda_{возб} = 363$ нм (1), 365 нм (2), 461 нм (3), 773 нм (4); (г) – расчетные концентрационные зависимости квантового выхода суммарной ИК люминесценции ионов Er^{3+} во фториде иттрия при $\lambda_{возб} = 1500$ нм (1), 1000 нм (2), 800 нм (3), 520 нм (4)

Были проведены измерения полных спектров поглощения и люминесценции, а также спектров возбуждения люминесценции для различных полос излучения РЗИ в их зависимости от концентрации активатора и составлены схемы уровней и возможных электронных переходов (в том

числе кроссрелаксационных) между ними, используемые при составлении кинетических уравнений баланса для расчетов и интерпретации концентрационных зависимостей характеристик люминесценции в ИК и видимой областях спектра.

На рис.3 для примера приведена схема энергетических уровней иона Tm^{3+} и кроссрелаксационных переходов, которые приводят к размножению электронных возбуждений и заселению нижерасположенных уровней при возбуждении более высоких возбужденных состояний. Жирными стрелками обозначены наиболее вероятные каналы кроссрелаксации (т.е. каналы с наименьшим дефектом резонанса в переносе энергии между ионами). Штриховыми линиями обозначены дополнительные, менее резонансные, варианты кроссрелаксационных переходов, которые могут проявляться с возрастанием концентрации.

На рис.2 приведены экспериментально измеренные кривые, характеризующие изменение интенсивности ИК полосы люминесценции (1,8 мкм) с изменением концентрации активатора для различных длин волн возбуждения.

В сводной таблице 1 приведены измеренные экспериментально значения абсолютного квантового выхода люминесценции $GdOCl:Tm^{3+}$ при различных длинах волн возбуждения и регистрации.

При теоретических расчетах концентрационных зависимостей квантового выхода люминесценции или заселенностей уровней методом вероятностного моделирования в терминах кинетических уравнений баланса использовались значения энергий энергетических уровней РЗИ, полученные из спектров поглощения и люминесценции исследуемых конкретных соединений и соответствующие максимумам индивидуальных полос спектра. Расчеты проводились в рамках вероятностного моделирования в условиях парных взаимодействий и с учетом всех возможных каналов кроссрелаксации с размножением (кроссрелаксация «вниз») и суммированием ИК возбуждений (кроссрелаксация «вверх»). Используемая при расчетах схема уровней, как и в эксперименте, включает 7 нижних возбужденных состояний. Для иона Tm^{3+} это состояния в диапазоне от 3F_4 до 1D_2 (см. рис.3). В этот диапазон не попадают возбужденные состояния матрицы $GdOCl$, которые расположены выше 30000 см^{-1} .

На рис.4 приведены результаты расчетов концентрационных зависимостей заселенностей уровней иона Tm при возбуждении в УФ полосе поглощения (363 нм) и значений квантового выхода в видимой и ИК полосах спектра. Расчетные кривые для суммарного квантового выхода и выхода ИК люминесценции как и измеренные экспериментально, имеют максимум. Расчетная кривая имеет максимум при $C_{Tm} = 15 - 20\text{ мол.}\%$

Таблица 1.

Значения абсолютного квантового выхода люминесценции $GdOCl:Tm^{3+}$ для индивидуальных полос спектра люминесценции и длин волн возбуждения при различных концентрациях активатора

C_{Tm} , мол.%		0.01	0.1	0.5	1	5	10	50	100
$\lambda_{рег}$, нм	$\lambda_{возб}$, нм								
1855	354	0.011	0.08	0.40	0.89	2.0	0.86	0.114	0.004
	463	0.0056	0.06	0.26	0.71	0.8	0.34	0.071	0.004
	678	0.01	0.07	0.31	0.69	0.85	0.40	0.08	0.004
	770	0.01	0.07	0.29	0.65	0.80	0.38	0,075	0.004
1185	463	0.0013	0.01	0.125	0.02	0.0125	0.003	-	-
810	354	0.007	0.07	0.505	0.625	0.042	0.004	-	-
	463	0.013	0.13	0.65	0.65	0.065	0.007	-	-
	678	0.050	0.26	0.56	0.39	0.025	0.0025	-	-
680	354	0.0025	0.0125	0.035	0.042	0.0067	0.001	-	-
	463	0.003	0.12	0.24	0,12	0.0024	-	-	-
467	354	0.04	0.22	0.31	0.40	0.016	0.008	-	-

для суммарного квантового выхода и около 20 мол.% для выхода ИК люминесценции 1,8 мкм. Максимальное значение суммарного квантового выхода составляет 2,8. Возможно несколько причин уменьшения квантового выхода после достижения максимального значения.

Проявляющиеся в рассматриваемых системах и учитываемые в расчетах процессы кроссрелаксационного суммирования низкоэнергетичных возбуждений, эффективность которых повышается с увеличением концентрации. Более отчетливо выраженное уменьшение величины квантового выхода при высоких концентрациях Tm^{3+} , по сравнению с этим эффектом у Er^{3+} в $GdOCl$, по-видимому, следует связать тоже с более эффективным кроссрелаксационным суммированием ИК возбуждений, обедняющим заселенность низких долгоживущих возбужденных состояний. Это подтверждается и уменьшением значений τ ИК люминесценции при высоких концентрациях активатора. Отметим также и не учитываемое в расчетах, но проявляющееся в эксперименте возможное влияние неконтролируемых примесей побочных РЗИ.

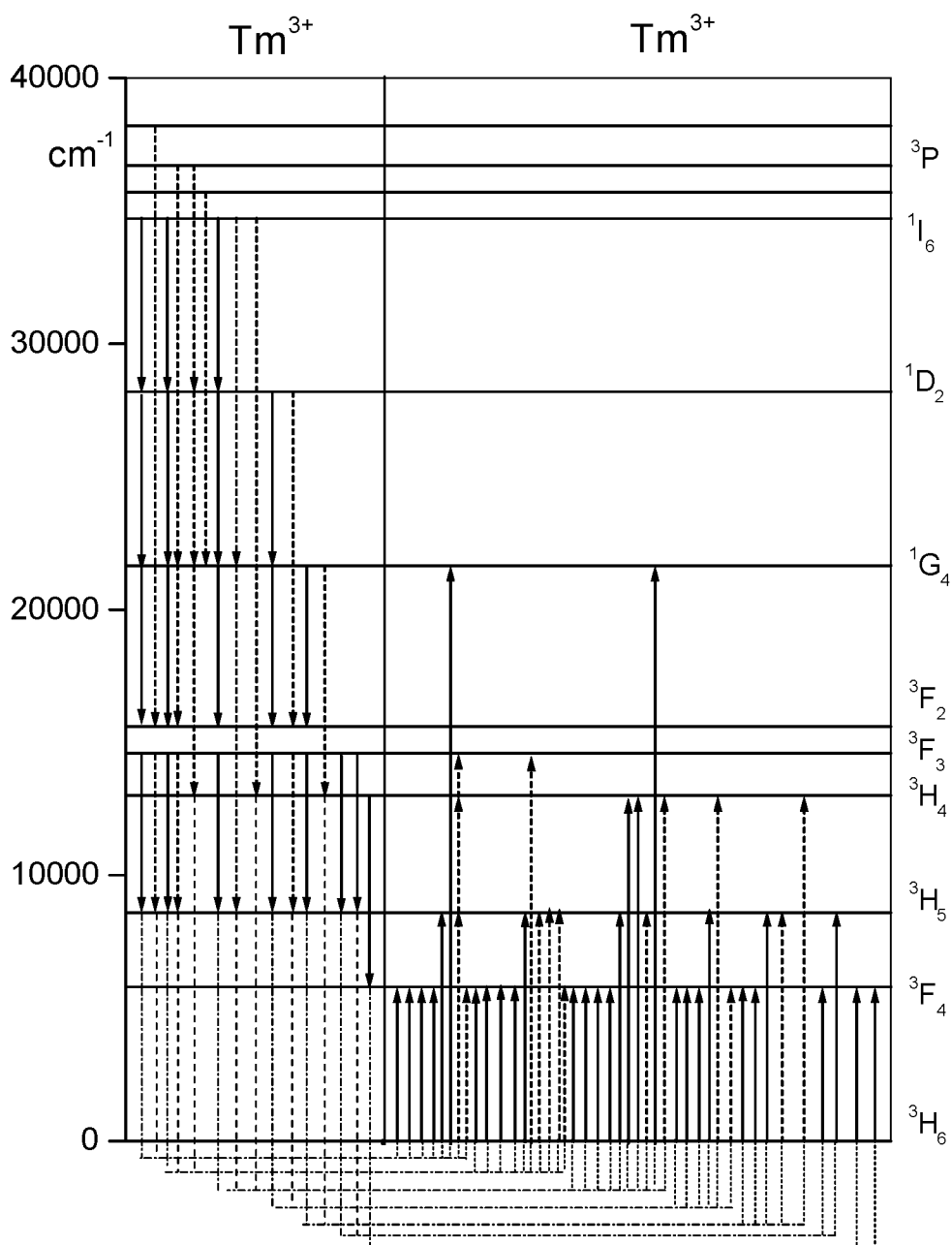


Рис.3. Схема уровней и основных кроссрелаксационных переходов Tm^{3+}

Таким образом, в исследованной системе: оксихлорид гадолиния, активированный ионами Tm (Er, Ho) при фотовозбуждении имеет место эффективное кроссрелаксационное размножение низкоэнергетичных электронных возбуждений, обеспечивающее возможность наблюдения ИК люминесценции с квантовым выходом, превосходящим в несколько раз единицу. Можно также констатировать, что количественный подход, развитый в терминах кинетических уравнений для заселенностей энергетических уровней РЗИ, позволяет адекватно описывать процессы размно-

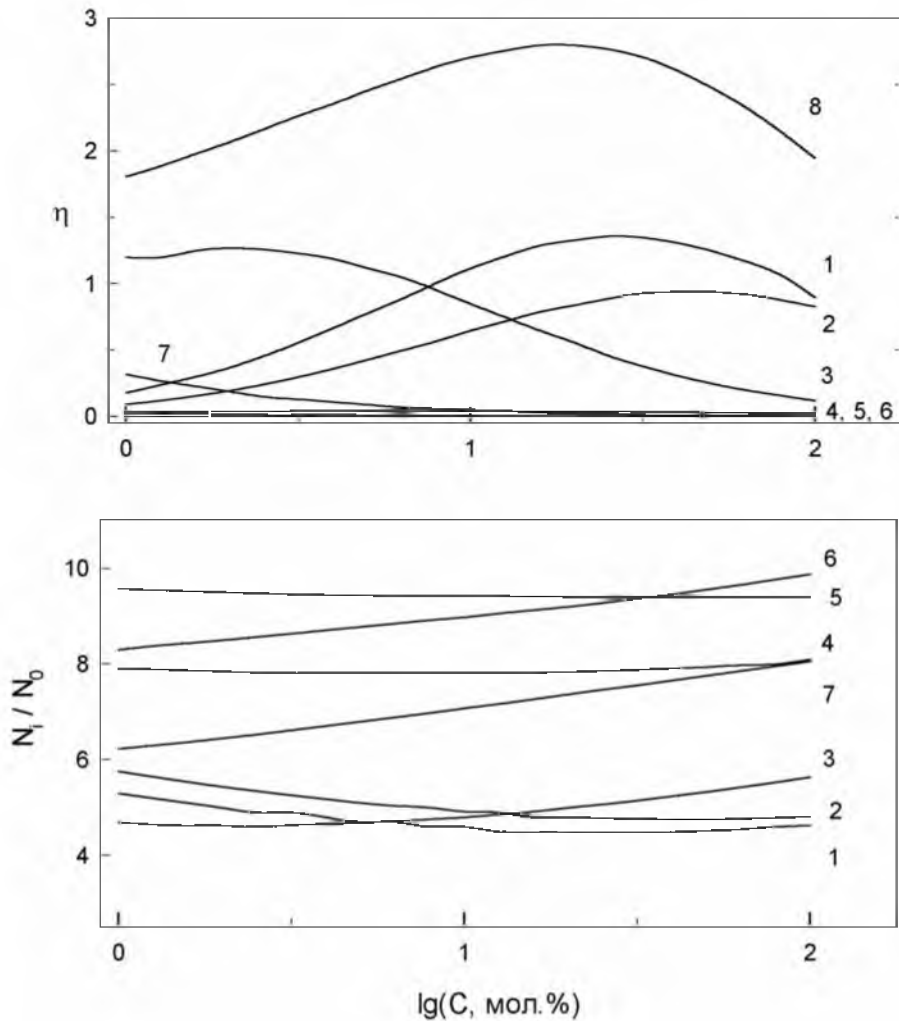


Рис.4. Расчетные зависимости от концентрации активатора суммарного квантового выхода люминесценции тулия (α , 8) и выхода в отдельных полосах спектра (α , 1-6) и заселенностей различных уровней (β). (Номера возбужденных уровней соответствуют их положению в диапазоне от 3F_4 до 1D_4 рис.3).

жения электронных возбуждений, происходящие в кристаллических средах, которые удовлетворительно интерпретируются на основе учета нерезонансного энергообмена (в частности кроссрелаксации) в условиях парных взаимодействий. Поскольку и суммирование, и размножение электронных возбуждений в рассматриваемых одноактиваторных системах обусловлено кроссрелаксационными взаимодействиями, эти явления представляют собой неразрывно связанную совокупность фотофизических процессов, налагающих принципиальные ограничения на возможности повышения квантового выхода как антистоксовой, так и ИК люминесценции РЗ люминофоров путем увеличения концентрации ионов активатора. Тем не менее, для повышения эффективности этих двух фо-

тофизических процессов можно использовать (и используются) сенсibiliзирующие соактиваторы. В частности, для апконверсионного суммирования возбуждений микронного диапазона ионов эрбия, гольмия и тулия в качестве сенсibiliзатора используются ионы иттербия.

Проведены измерения зависимостей квантового выхода полос люминесценции от концентрации активатора и определены оптимальные составы как антистоксовых люминофоров, так и люминофоров с высоким выходом ИК люминесценции. Развит количественный подход, позволяющий адекватно описывать процессы суммирования и размножения электронных возбуждений в кристаллических средах с редкоземельными активаторами.

Литература

1. *Кожан Т.М., Кузнецова В.В., Реут Г.А.* и др. Влияние температуры на антистоксову люминесценцию гольмия во фториде иттрия // ЖПС. 1987. Т. 46, С. 423-427.
2. *Кожан Т.М., Кузнецова В.В., Сергеев И.И.* и др. О суммировании электронных возбуждений иттрия на ионах гольмия // ЖПС. 1988. Т. 49, С. 255-260.
3. *Кожан Т.М., Кузнецова В.В., Сергеев И.И.* и др. Эффекты кросс-релаксации в ИК люминесценции ионов эрбия // ЖПС. 1994. Т. 61, С. 89-94.
4. *Кожан Т.М., Кузнецова В.В., Першукевич П.П.* и др. Концентрационное тушение и разгорание люминесценции ионов эрбия в оксихлориде гадолия // ЖПС, 1996. Т. 63, С. 992-997.
5. *Кожан Т.М., Кузнецова В.В., Сергеев И.И.* и др. Люминесценция ионов Tm^{3+} в оксиде иттрия. // ЖПС. 2001. Т. 68, С. 355-358.
6. *Кожан Т.М., Кузнецова В.В., Сергеев И.И.* и др. Концентрационные эффекты, проявляющиеся в люминесценции ионов Tm^{3+} в оксихлоридной матрице // ЖПС. 2002. Т. 69, С. 511-515.
7. *Кожан Т.М., Кузнецова В.В., Сергеев И.И.* и др. Концентрационная зависимость квантового выхода люминесценции ионов Tm^{3+} в оксихлориде гадолия // ЖПС. 2004. Т. 71, С. 759-765.