

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В КРИСТАЛЛАХ**

$\gamma - La_2S_3 - Nd^{+3}$  И  $La_2O_2S - Nd^{+3}$

**Г.И.АБУТАЛЫБОВ, А.А.МАМЕДОВ**

*Институт физики НАН Азербайджана  
Баку AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 31*

Исследован перенос энергии между состояниями  ${}^4F_{3/2}Nd^{+3}$  в кристаллах  $\gamma - La_2S_3$  и  $La_2O_2S$ . Определены микропараметры взаимодействия  $C_{DA}$  и  $C_{DD}$  для ионов неодима в кристаллах  $\gamma - La_2S_3$  при стоксовом и резонансном возбуждении. Путем обработки по всей временной шкале кривых распада  ${}^4F_{3/2}$  уровня в кристаллах  $La_2O_2S$ , вычислены микропараметры взаимодействия  $C_{DA}$  и  $C_{DD}$ .

Достоинства и недостатки кристаллов как активных сред лазеров хорошо известны специалистам. За последние годы опубликовано большое число оригинальных работ, а также обзоры [1] и монография [2] по различным вопросам получения, исследования и применения лазерных кристаллов.

Как известно, обычно применяемые концентрации ионов неодима в лазерных кристаллах не превышают величины  $(1\div 2)\cdot 10^{20}\text{см}^{-3}$ . При таких концентрациях в кристаллах величина квантового выхода люминесценции с уровня  ${}^4F_{3/2}(\eta)$ , как правило, близка к единице. С повышением концентрации активных ионов уменьшаются расстояния между примесными частицами. При этом развивается эффективное мультипольное взаимодействие между ними, что и приводит к безызлучательной гибели возбуждения. Механизмы мультипольного взаимодействия определяют концентрационные зависимости квантового выхода люминесценции с верхнего лазерного уровня неодима в лазерных кристаллах.

Релаксация энергии электронного возбуждения в коллективе взаимодействующих частиц представляет собой суперпозицию большого количества актов элементарных парных взаимодействий двух типов: взаимодействия с вероятностью  $W_{DD} = \frac{C_{DD}}{f(R)}$ , приводящей к миграции возбуждения по

метастабильным состояниям доноров энергии, и взаимодействия с вероятностью  $W_{DA} = \frac{C_{DA}}{f'(R)}$ , приводящей к уходу возбуждения из метастабильных состояний

частиц, образующих донорную подсистему ( $C_{DA}$  и  $C_{DD}$  - микропараметры взаимодействия, а  $R$  – расстояние между парой взаимодействующих частиц). Соотношение микропараметров, определяемое составом и структурой кристаллической основы, конкретными переходами у данной частицы и зависящее также от температуры и характера уширения спектральных линий [3] определяет фундаментальную связь измеряемой экспериментально скорости гибели возбуждения с микропараметрами переноса энергии. Последовательные теории, выявляющие такую фундаментальную связь, удалось развить только для двух предельных ситуаций [4-6]

$$C_{DA} \gg C_{DD} \quad (1)$$

и  $C_{DD} \gg C_{DA} \quad (2)$

Систематические исследования лазерных кристаллов, активированных ионами неодима, выявили количественное согласие эксперимента и теории развитой для ситуации (2) и привели к установлению общих закономерностей, связывающих микроскопические механизмы переноса электронного возбуждения в активированных кристаллах с процессами релаксации энергии в коллективе частиц активатора в этом случае. Можно с уверенностью сказать, что условие (2) для иона неодима будет выполнено всегда как для конденсированных, так и для газообразных сред. Было установлено, что непосредственная гибель возбуждения в метастабильном состоянии иона неодима обусловлена процессами кросс-релаксации через промежуточные состояния, расположенные между основным и метастабильным состояниями, что предполагает равенство концентраций доноров и акцепторов энергии ( $n_A = n_D = n_0$ , где  $n_0$  - общая концентрация активатора). Это означает, что возбужденный до уровня  ${}^4F_{3/2}$  ион  $Nd^{+3}$  может передать часть энергии невозбужденному иону  $Nd^{+3}$ . При этом оба иона оказываются в более низких возбужденных состояниях относительно первоначального возбуждения [7]. Механизмы кросс-релаксации могут быть различными:  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2,13/2}$  (переход в доноре энергии) и  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2,13/2}$  (переход в акцепторе энергии). Уровни  ${}^4I_{13/2}$  и  ${}^4I_{15/2}Nd^{3+}$  являются безызлучательными.

Таким образом, в результате обоих механизмов электронное возбуждение деградирует в тепловые колебания. Для протекания процессов переноса в состояние  ${}^4I_{15/2}$  (механизм а) необходимо, чтобы максимальная энергия перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , получаемая из оптических спектров при данной температуре, была не меньше минимальной энергии перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  при этой же температуре. Если

$$E_{\min}({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}) - E_{\max}({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}) \gg kT, \quad (3)$$

то протекание этого процесса невозможно. Для достаточной эффективности переходов с участием состояния  ${}^4I_{13/2}$  (механизм б) требуется, чтобы энергия

$$E^* = E({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}) - E({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2})$$

не слишком превышала энергию фононов. Миграция энергии по возбужденным состояниям идентичных частиц сама по себе не приводит к падению  $\eta$ . Однако она сильно влияет на протекание процессов безызлучательной релаксации, меняя их динамику. Миграция энергии по верхнему лазерному уровню неодима обусловлена взаимодействием иона неодима в возбужденном состоянии  ${}^4F_{3/2}$  с другим ионом неодима, находящимся в основном состоянии  ${}^4I_{9/2}$ .

Долгое время считалось, что эффект сильного концентрационного тушения люминесценции органически присущ иону неодима, так как условие (3) при  $T=300K$  в большинстве известных матриц не выполняется.

При охлаждении образцов до 4,2K переходы с возбужденных шарковских компонент вымораживаются, и это часто ведет к выполнению условия (3) и выключению механизма а. Это одна из причин, приводящих к значительному возрастанию  $\eta$  в концентрированных образцах при понижении температуры [8]. Механизм б, протекающий с поглощением энергии решеткой и действующий при любой температуре, менее эффективен, однако именно он определяет величину  $\eta$  в случае, если условие (3) по каким-либо причинам оказывается выполненным и механизм а не работает.

Экспериментально был найден вид распада метастабильного состояния неодима в условиях концентрационного тушения люминесценции. Оказалось, что при не очень высоких концентрациях активных частиц

$$I(t) = I_0 \exp\left[-(t/\tau_0 + \gamma\sqrt{t} + \bar{W}t)\right], \quad (4)$$

где  $\tau$  - излучательное время возбужденного состояния. Второй и третий члены в показателе экспоненты соответствуют прямому статическому взаимодействию между донорами и акцепторами и миграционно-ограниченной релаксации, соответственно. Кинетика статического тушения вида  $\exp(-\gamma\sqrt{t})$  свидетельствует о диполь-дипольном характере взаимодействия ионов неодима. Такой вид кинетики тушения имеет простой физический смысл. При хаотическом расположении акцепторов энергии вокруг доноров вероятности  $W_{DA}$  для различных доноров подчиняются следующему распределению

$$\varphi(W_{DA}) = \gamma \left(\frac{1}{4\pi W_{DA}^3}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\gamma^2}{4W_{DA}}\right). \quad (5)$$

Очевидно, что безызлучательный распад вида  $\exp(-\gamma\sqrt{t})$  определяется тем обстоятельством, что сумма экспонент не есть экспонента и что вначале гибнут те, возбуждения, для которых  $W_{DA}$  велика, а в последнюю очередь те, которые в силу случайных обстоятельств оказались в относительной изоляции от акцепторного окружения и для которых  $W_{DA}$  мала. Кинетика статического переноса энергии в случае диполь-дипольного взаимодействия была впервые рассчитана в классической работе Фёрстера [9] и впоследствии воспроизведена во многих теоретических работах. Фундаментальная связь величины  $\bar{W}$  с микропараметрами  $C_{DA}$  и  $C_{DD}$  для ситуации (2) была впервые установлена в работах [4-6]

$$\bar{W} = \pi \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{5}{2}} n_0^2 (C_{DA} C_{DD})^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

в которых был предложен прыжковый механизм миграционно-ограниченной релаксации, предполагающий, что безызлучательная гибель возбуждения на акцепторе путем миграции энергии к нему по донорам есть случайный марковский процесс без корреляции.

Было установлено, что при достижении некоторой критической концентрации распад возбужденного состояния неодима вида (4) переходит в распад вида

$$I(t) = I_0 \exp\left[-t(1/\tau_0 + cC_{DA} \sum \frac{1}{R^6})\right], \quad (7)$$

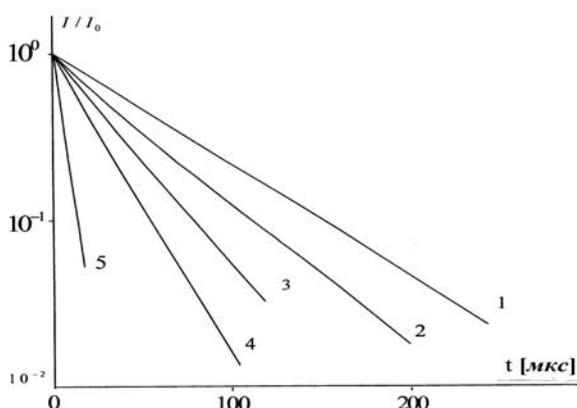
где  $c$  - относительная концентрация активных частиц, а  $\sum \frac{1}{R^6}$  - рещеточная сумма по всем узлам решетки, доступным ионам неодима. Величина критической концентрации определяется выражением

$$c^* \approx \sqrt{C_{DA}/C_{DD}}. \quad (8)$$

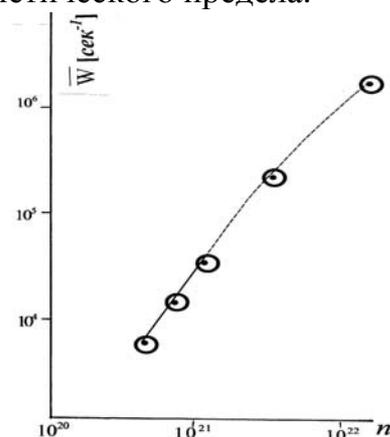
Очевидно, что при хорошем выполнении неравенства (2) величина  $c^*$  может оказаться небольшой. Таким образом, измеряя кинетику распада возбужденного состояния в условиях концентрационного тушения люминесценции при концентрациях меньших и больших критической, оказывается возможным двумя независимыми способами определить величину  $C_{DA}$ . Дальнейшее исследование большого количества кристаллов, активированных неодимом, показало, что прыжковый механизм тушения люминесценции хорошо описывает все экспериментально наблюдаемые закономерности.

Из изложенного выше следует, что знание микропараметров  $C_{DA}$  и  $C_{DD}$  позволяет рассчитать кинетику распада возбужденного состояния для любой концентрации активатора в области концентрационного тушения люминесценции, что в совокупности со знанием излучательного времени жизни возбужденного состояния дает возможность рассчитать концентрационную зависимость квантового выхода люминесценции с верхнего лазерного уровня.

Из-за медленной скорости релаксации возбуждения из верхних состояний в метастабильное в кристалле  $\gamma - La_2S_3 - Nd^{3+}$  наблюдалось разгорание люминесценции  $Nd^{3+}$  на переходе  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Наличие разгорания люминесценции  $Nd^{3+}$  на переход  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  при нерезонансном стоксовом возбуждении  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}; {}^4G_{5/2}$  затрудняет применение разработанных методов анализа временных эволюции населенности для получения информации о микропараметрах взаимодействия  $C_{DA}$  и  $C_{DD}$ , определяющих интенсивность концентрационного тушения люминесценции с верхнего лазерного уровня  ${}^4F_{3/2}$ . В особенности это существенно при малых концентрациях  $Nd^{3+}$ , где разгорание медленное. При высоких же концентрациях  $Nd^{3+}$ , когда заселение  ${}^4F_{3/2}$  происходит быстро (Рис.1), анализ участка статического неупорядоченного распада затруднен, во-первых, в связи с высокой концентрацией акцепторов, а, во-вторых, тем обстоятельством, что с ростом концентрации  $Nd^{3+}$  тушение люминесценции  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  должно становиться все более экспоненциальным по мере приближения к режиму кинетического предела.


**Рис.1**

Временные эволюции населенности верхнего лазерного уровня неодама  ${}^4F_{3/2}$  в кристалле  $\gamma - La_2S_3$  при различных концентрациях неодама и возбуждении с  $\lambda = 0,6 \text{ мкм}$ ; 1-x=0,27; 2-x=0,073; 3-x=0,046; 5-x=0,009; 6-x=0,003.


**Рис.2.**

Зависимость скорости миграционно-ускоренной релаксации энергии с метастабильного уровня  ${}^4F_{3/2}Nd^{+3}$  от концентрации  $Nd^{+3}$  в кристаллах  $\gamma - La_2S_3 - Nd^{+3}$ . Длина волны возбуждения  $\lambda = 0,6 \text{ мкм}$ .

В этой ситуации определить значение микропараметра  $C_{DA}$  можно только по скорости статического упорядоченного распада  $W_{CT}$ , измеренной при больших концентрациях  $Nd^{3+}$ , когда длительность разгорания мала. Для этого нужно подсчитать решеточную сумму, которая представляет собой сумму по всем узлам решетки, доступным для акцептора (центр в доноре). Значение решеточной суммы по катионной подрешетке, подсчитанное нами для структурного типа  $Th_3P_4$ , к которому принадлежит кристалл  $\gamma - La_2S_3$ , оказалось равным  $1,0836 \cdot 10^3 \cdot 1/a_0^6$ , где  $a_0$ -

постоянная решетки. Для  $\gamma-La_2S_3$  это составило  $2,46 \cdot 10^{45} \text{см}^{-6}$ , а для  $\gamma-Nd_2S_3 - 2,8 \cdot 10^{45} \text{см}^{-6}$ . Считая в первом приближении, что постоянная решетки изменяется пропорционально содержанию  $Nd^{3+}$  в  $\gamma-La_2S_3$ , для  $x=0,27$  получим  $\sum R_i^{-6} \approx 2,53 \cdot 10^{45} \text{см}^{-6}$ . Следует учесть также, что в катионной подрешетке  $\gamma-La_2S_3$  каждый девятый узел пустой [10], поэтому при подсчете скорости статического упорядоченного распада следует пользоваться величиной решеточной суммы  $8/9 \cdot 2,53 \cdot 10^{45} \text{см}^{-6} = 2,25 \cdot 10^{45} \text{см}^{-6}$ . С учетом сказанного, используя измеренное на образце с содержанием неодима 0,3% значение излучательного времени жизни  $\tau = 65 \text{Мкс}$ , получим величину микропараметра:  $C_{DA} = 5 \cdot 10^{-40} \text{см}^6 \text{сек}^{-1}$ .

Определим время  $\tau_1$ , характеризующее скорость тушения на минимальном расстоянии ( $R_0 = 3,99 \text{Å}$ ) и разграничивающее участки статического упорядоченного и неупорядоченного распада при малых концентрациях акцепторов

$$\tau_1 = \left( \frac{C_{DA}}{R_0^6} \right)^{-1} = 8 \text{мкс}. \quad (9)$$

Эта оценка подтверждает корректность определения величины микропараметра  $C_{DA}$  по участку статического упорядоченного распада.

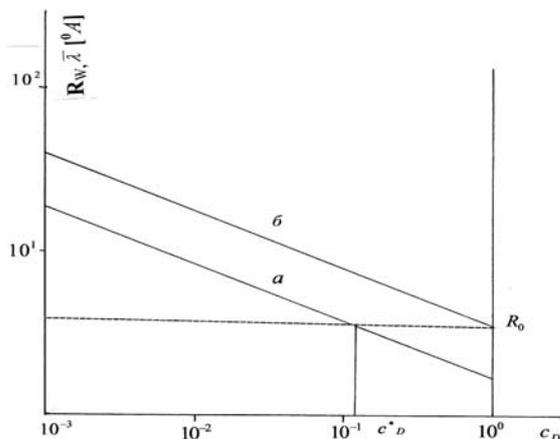
При определении микропараметра  $C_{DD}$  следует учесть, что для ионов  $Nd^{3+}$  всегда выполняется условие  $C_{DD} \gg C_{DA}$  соответственно, миграционно-ограниченное тушение  $Nd-Nd$  описывается в рамках прыжковой модели. В случае малых концентраций скорость миграционного тушения, измеряемая на дальних стадиях распада, определяется выражением (6). На Рис.2 представлена зависимость (в логарифмических координатах) скорости миграционно-ускоренной релаксации, измеренной при возбуждении образцов светом с длиной волны 0,6мк, от концентрации  $Nd^{3+}$ . Наклон прямолинейного участка графика соответствует квадратичной зависимости  $\bar{W}$  от  $x$ . Подставив полученные экспериментально значения в формулу (6), получим  $C_{DD} = 4 \cdot 10^{-39} \text{см}^6 \text{сек}^{-1}$ .

Полученные результаты позволяют найти критическую концентрацию неодима. При концентрациях, меньших  $c^*$ , реализуется режим миграционно-ограниченной релаксации, скорость которой в определенном диапазоне концентраций характеризуется квадратичной концентрационной зависимостью. Когда радиус сильного взаимодействия  $R_W^j$

$$R_W^j \approx \left( \frac{C_{DA}}{\frac{8}{27} \pi^3 n_D^2 C_{DD}} \right)^{1/6} \quad (10)$$

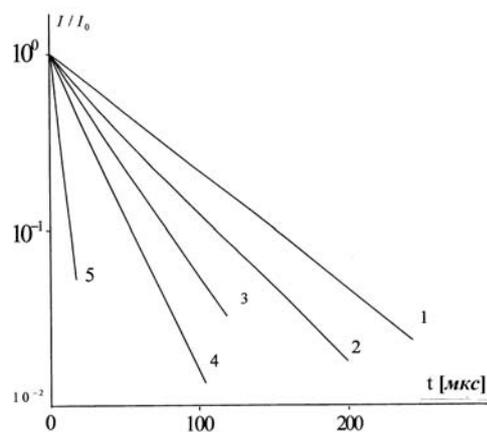
сравнивается с минимально возможным расстоянием  $R_0$  между ионами неодима, которое в рассматриваемом случае равно  $R_0 \approx 4 \text{Å}$ , на смену миграционно-ограниченному тушению начинает приходиться тушение в режиме кинетического предела. На Рис.3 приведены зависимости  $R_W^j$  и  $\lambda = n^{1/3}$  от концентрации неодима. Видно, что величина критической концентрации  $c^* = 0,11$ . Видно также, что для ионов неодима в кристалле  $\gamma-La_2S_3$ , как и для других кристаллов, активированных неодимом, выполняется условие  $\bar{\lambda} \gg R_W^j$ . Это подтверждает прыжковую модель миграционно-ускоренного тушения  $Nd^{3+}$ .

Из Рис.2 видно, что квадратичная по концентрации зависимость скорости миграционно-ускоренной релаксации имеет место при  $c^* < 0,11$ , что соответствует результату, приведенному на Рис.3.



**Рис.3.**

Зависимость величин  $\bar{\lambda}$  и  $R_W$  от относительной концентрации неодима ( $c$ ) в кристаллах  $La_{2-2x}Nd_{2x}S_3$ .



**Рис.4.**

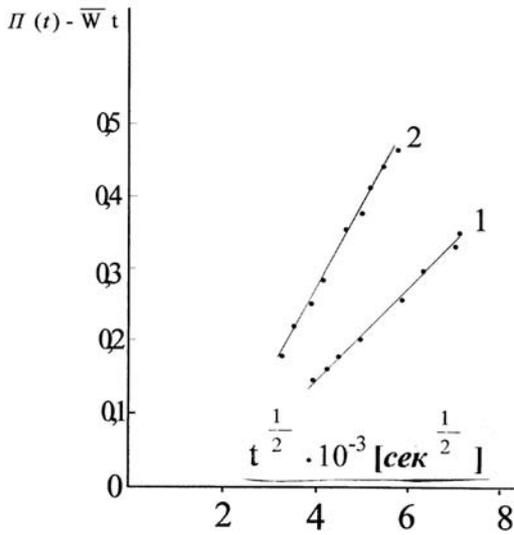
Кривые распада возбужденного уровня неодима  $^4F_{3/2}$  в кристалле  $\gamma - La_2S_3$  1- $x=0,007$ ; 2- $x=0,027$ ; 3- $x=0,045$ ; 4- $x=0,073$ ; 5- $x=0,27$   $\lambda = 0,6$  мкм.

Заметим, что режим кинетического предела при  $x=0,27$  еще не наступает, так как кинетика распада при этой концентрации является неэкспоненциальной и концентрационная зависимость скорости тушения еще не линеаризуется. Сделанная нами оценка показывает, что режим кинетического предела в исследуемом случае должен наступать при  $c^* > 0,35$ . Таким образом, кристалл  $\gamma - La_{2-2x}Nd_{2x}S_3$  характеризуется широкой переходной областью концентраций неодима, в которой кинетический предел приходит на смену миграционно-ограниченной релаксации.

Как уже отмечалось, благодаря малой протяженности фоновго спектра  $\gamma - La_2S_3$ , в этих кристаллах при стоксовом возбуждении наблюдается разгорание люминесценции  $Nd^{3+}$  на переходах  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ , связанное с относительно медленным заселением метастабильного состояния. Обнаружен также эффект переноса энергии от непрерывного набора ловушек, расположенных под дном зоны проводимости, к ионам  $Nd^{3+}$ . Указанные эффекты радикальным образом сказываются на кинетике распада возбужденного состояния  $^4F_{3/2}Nd^{3+}$  при стоксовом возбуждении и не позволяют в полной мере применить эффективные методы анализа кривых распада с целью извлечения информации о микропараметрах взаимодействия  $C_{DA}$  и  $C_{DD}$ , знание которых позволяет прогнозировать ряд таких важных свойств материала, как квантовый выход люминесценции, оптимальные концентрации активной примеси и т.д.

Таким образом, для исследования процессов распада уровня  $^4F_{3/2}Nd^{3+}$  в  $\gamma - La_2S_3$ , принципиальным оказалось использование резонансного возбуждения, при котором заселение уровня  $^4F_{3/2}$  идет за счет переходов  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ , вне связи с более высокими, чем  $^4F_{3/2}$  состояниями неодима. На Рис.4 представлены времен-

ные эволюции населенности метастабильного состояния  ${}^4F_{3/2}Nd^{3+}$  в кристаллах  $\gamma-(La_{1-x}Nd_x)_2S_3$  ( $x=0,0091;0,027;0,046;0,073;0,27$ ). При малых кривые распада экспоненциальны с постоянным временем 65мкс. Это время является излучательным, поскольку измерения квантового выхода при резонансном возбуждении на образцах с малой концентрацией  $Nd^{3+}$  дали значение  $\eta \approx 1$ . Так как для монокристалла  $\gamma-La_2S_3-Nd^{3+}$  условие  $\tau_1 \ll t \ll \tau_0$  при исследованных концентрациях неодима выполняется, мы анализировали экспериментальные кривые, используя традиционный подход [11]. С ростом  $x$  кривые распада становятся неэкспоненциальными, однако на дальних стадиях всегда имеет место



выход на экспоненциальный участок. Вычитая из полной функции безызлучательных потерь ту ее часть, которая связана с миграционно-ограниченной релаксацией, получим функцию, определяющую статический распад, которая спрямляется в координатах  $t^{1/2}$ , что свидетельствует о диполь-дипольном характере тушащего взаимодействия  $Nd-Nd$ . Параметр статического неупорядоченного распада оказался пропорциональным концентрации акцепторов. Значение  $C_{DA}$ , вычисленное по приведенным данным, составило  $4 \cdot 10^{-40} см^6 сек^{-1}$ .

**Рис.5.**

Вид кинетики статического неупорядоченного распада уровня  ${}^4F_{3/2}$  неодима для кристаллов  $\gamma-(La_{1-x}Nd_x)_2S_3$ , 1- $x=0,0273$ ; 2- $x=0,045$ .

На Рис.5 приведена зависимость от концентрации акцепторов скорости статического упорядоченного распада, реализующейся на начальном участке кривой распада. Известно, что скорость статического упорядоченного распада связана с относительной концентрацией акцепторов  $y$  ( $y = \frac{n_A}{n_0}$ ,  $n_0$  - полное число узлов решетки в единице объема, которые могут быть заняты акцепторами) соотношением

$$W_{ст.} = yC_{DA} \sum_i R_i^{-6}, \tag{11}$$

где сумма берется по всем узлам акцепторной подрешетки (центр- в доноре). Величина  $C_{DA}$ , определенная по формуле (11) оказалась равной  $4 \cdot 10^{-40} см^6 сек^{-1}$ .

Величина  $\bar{W}$  (скорость миграционно-ограниченной релаксации) при малых концентрациях  $Nd^{3+}$  оказалась пропорциональной квадрату концентрации  $Nd^{3+}$ . Это обстоятельство свидетельствует о диполь-дипольном характере донор-донорных взаимодействий  $Nd-Nd$  и кросс-релаксационном механизме элементарного акта тушения. Значение  $C_{DD}$ , определенное по экспериментальным данным с помощью (6), оказалось равным  $C_{DD} = 3 \cdot 10^{-39} см^6 сек^{-1}$ , т.е. совпало с результатом полученным при стоксовом возбуждении. Критическая концентрация неодима, при превышении которой тушение люминесценции происходит в режиме кинетического предела, составила  $c^* = 0,37$ . Концентрация же неодима, при которой радиус сферы сильного взаимодействия  $R_w$  становится равным минимальному расстоянию  $Nd-Nd$ , составляет  $c^* = 0,12$ . Время  $\tau_1$ , разграничивающее области

статического упорядоченного и неупорядоченного распадов, оказалось равным 10мкс.

Таким образом, полученные значения микропараметров неплохо совпадают с микропараметрами, определенными при стоксовом возбуждении.

Следует отметить, что выше проведенные расчеты микропараметров взаимодействия основаны на асимптотических приближениях, справедливость которых требует специального рассмотрения. Однако микропараметры взаимодействия можно вычислить без использования приближенных методов обработки экспериментальных результатов. В подтверждении вышесказанного вычислим микропараметры взаимодействия ионов  $Nd^{+3}$  в кристаллах  $La_2O_2S$ .

Расчетные формулы для функции безызлучательного переноса энергии  $\Pi(t)$  для прыжкового механизма тушения без учета особенностей конкретной кристаллической структуры были даны в работе [12]

$$\Pi(t) = \int_0^t W(t') dt'$$

$$W(t) = 4\pi n_A \int_0^\infty W_{DA}(R) n(R, t) R^2 dR$$

$$n(R, t) = (1 + W_{DA} \tau)^{-1} \left\{ 1 + W_{DA} \tau \exp[-(\tau^{-1} + W_{DA})t] \right\}$$

здесь  $n_A$  – концентрация акцепторов,  $W_{DA} = C_{DA} / R^S$  – вероятность парного донор-акцепторного взаимодействия,  $C_{DA}$  и  $S$  – соответственно, микропараметр и мультипольность донор-акцепторного взаимодействия,  $n(R, t)$  – мгновенная плотность возбуждения на доноре, находящемся на расстоянии  $R$  от акцептора (считается, что  $n(R, 0) = 1$ ),  $\tau$  – наиболее вероятное время одного «прыжка» возбуждения, равное для случая диполь-дипольного донор-донорного взаимодействия, о котором и пойдет речь ниже [4]

$$\tau = \left( \frac{8}{27} \pi^3 C_{DD} n_D^2 \right)^{-1}.$$

Отметим, что эти выражения, полученные в рамках подхода [12], справедливы при малых концентрациях доноров и акцепторов а также при малой величине так называемого «объема тушащих сфер» [12]

$$V_{т.с.} \approx \frac{4\pi}{3} R_w^3 n_A.$$

Кроме того, применение указанного подхода к самотушению (в частности, ионов неодима) несколько непоследовательно, т.к. одни и те же частицы рассматриваются расположенными по разному, в зависимости от того, какую роль доноров или акцепторов-они играют [13]. Однако расчет скорости стационарного тушения по [12] дает результаты, близкие к тем, которые получаются в имеющихся к настоящему времени работах, где тем или иным образом делались попытки учесть специфику самотушения.

Учет реальной кристаллической структуры образца приводит к выражению, полученному в [14] в рамках подхода [12]

$$W(t) = \frac{n_A}{n_D} \sum_i W_{DA} n(R_i, t) \quad (12)$$

суммирование по узлам донорной подрешетки,  $n_D$  -число донорных узлов в единице объема. Схема определения  $C_{DD}$  следующая. По начальным участкам на

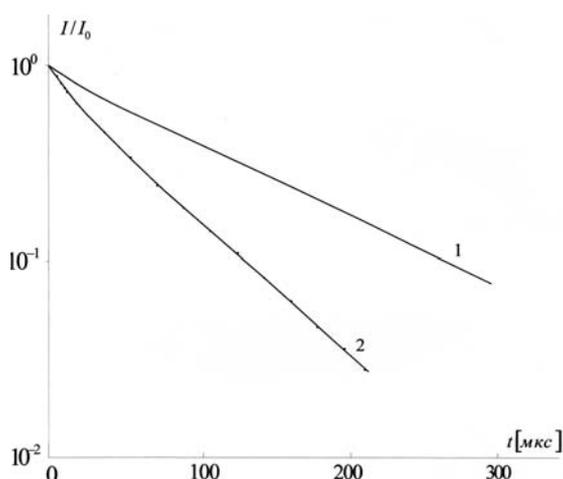
экспериментальных кривых распада возбужденного состояния доноров, соответствующим статическому упорядоченному распаду, определяется микропараметр  $C_{DA}$ . Затем рассчитываются кривые распада во всем временном интервале, соответствующем экспериментальным графикам, при определенном выше значении  $C_{DA}$  и различных  $C_{DD}$ . Полученная при данной концентрации доноров и акцепторов расчетная сетка кривых накладывается на экспериментальный график, и из условия наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных кинетик определяется значение микропараметра  $C_{DD}$ . Этот подход использован нами для описания кинетики распада возбужденного состояния  ${}^4F_{3/2}$  ионов неодима в  $La_2O_2S$ . Для определения микропараметра  $C_{DA}$  требуется знать решеточную сумму. При определении решеточной суммы использовались структурные данные, взятые из работы [10], согласно которым  $La_2O_2S$  имеет пространственную группу  $D_{3d}^3$ . Симметрия узлов, занятых лантаном (неодимом),  $C_{3v}$ . Элементарная ячейка  $La_2O_2S$  является орторомбической с параметрами:  $a = 4 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,82 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,7$ . Решеточная сумма, подсчитанная нами, оказалась равной  $3,4 \cdot 10^{45} \text{ см}^{-6}$ , а минимальное расстояние между ионами неодима  $R_0 = 3,7 \text{ \AA}$ . Зная решеточную сумму и скорость статического

упорядоченного распада, можно определить микропараметр донор-акцепторного взаимодействия:  $C_{DA} = 4,3 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6 \text{ сек}^{-1}$ . Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных кривых распада во всем временном диапазоне достигается при  $C_{DD} = 3 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \text{ сек}^{-1}$  (Рис.6).

### Рис.6.

Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (точки) кривые распада верхнего лазерного уровня неодима в кристалле  $La_2O_2S$  при различных концентрациях неодима и возбуждении с  $\lambda = 0,53 \text{ мкм}$ : 1- $x=0,008$ ; 2- $x=0,018$ .

Кривая 1 соответствует излучательному распаду.



1. *Спектроскопия кристаллов*, «Наука», Л, 1978.
2. А. А.Каминский, *Лазерные кристаллы*, «Наука», М., 1975.
3. Т.Т.Басиев, Ю.К.Воронько, Т.Г.Мамедов, И.А.Щербаков, *Квантовая электроника*, 2 М **10** (1975) 2172.
4. М.В.Артаманова, Ч.М.Брискина, А.И.Бурштейн, Л.Д.Зусман, А.Г.Склезнев, *ЖЭТФ*, **62** (1972) 863.
5. А.И.Бурштейн, *ЖЭТФ*, **62** (1972), 1965.
6. В.П.Сакун *ФТТ*, **14** (1972) 2199.
7. Т.Т.Басиев, Ю.К.Воронько, Т.Г.Мамедов, В.В.Осико, И.А.Щербаков, *Спектроскопия кристаллов: сборник статей*. М., «Наука», (1975) 155.
8. Ю.К.Воронько, В.В.Осико, И.А.Щербаков, *ЖЭТФ*, **63** (1972) 8.
9. Th.Forster, *Ann., Phys.*, **2** (1948) 55.
10. W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, **2** (1949) 57.
11. И.А.Щербаков, Исследование механизма безизлучательных потерь с лазерного уровня в кристаллах и стеклах, автореферат докт.дисс., Москва, ФИАН, (1978).

12. Л.Д.Зусман, *ЖЭТФ*, **73** (1977) 662.

13. А.И.Бурштейн, *ЖЭТФ*, **84** (1983) 2001.

14. А.Г.Аванесов, Б.И.Денкер, В.В.Осико, В.Г.Остроумов, В.П.Сакун, В.А.Смирнов, И.А.Щербаков, *Кв.электроника*, **9** (1982) 681.

$\gamma - La_2S_3 - Nd^{3+}$  və  $La_2O_2S - Nd^{3+}$  KRISTALLARINDA ENERJİ KÖÇÜRÜLMƏSİ  
PROSESLƏRİN TƏDQIQI

**H.İ.ABUTALIBOV, A.Ə.MƏMMƏDOV**

$\gamma - La_2S_3 - Nd^{3+}$  və  $La_2O_2S - Nd^{3+}$  kristallarında  $Nd^{3+}$  ionların  ${}^4F_{3/2}$  səviyyələri arasında enerji köçürülmələri tədqiq edilmişdir.  $\gamma - La_2S_3$  kristallarında stoks və rezonans həyəcanlanmasını tətbiq etməklə neodim ionları üçün qarşılıqlı təsir mikroparametrləri  $C_{Dd}$  və  $C_{DD}$  təyin edilmişdir. Bütün zaman şkalasında  ${}^4F_{3/2}$  səviyyəsinin parçalanma əyrilərini analiz etməklə  $La_2O_2S$  kristallarında qarşılıqlı təsir mikroparametrləri  $C_{Dd}$  və  $C_{DD}$  təyin edilmişdir.

**INVESTIGATION OF PROCESSES OF TRANSFER OF ENERGY IN  
CRYSTAL  $\gamma - La_2S_3 - Nd^{+3}$  and  $La_2O_2S - Nd^{+3}$**

**G.I.ABUTALYBOV, A.A.MAMEDOV**

The energy transfer between states  ${}^4F_{3/2}Nd^{3+}$  in crystals  $\gamma - La_2S_3$  and  $La_2O_2S$  have been investigated. The microparameters of interaction  $C_{DA}$  and  $C_{DD}$  for ions  $Nd^{3+}$  in crystals  $\gamma - La_2S_3 - Nd^{+3}$  have been determined by methods the Stokes and resonance excitement. By using analysis of kinetics of luminescence decay of  ${}^4F_{3/2}$  levels for all values along the time axis the microparameters of interaction  $C_{DA}$  and  $C_{DD}$  have been calculated.

Редактор: С.Мехтиева